

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319181

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C04B 38/06
 B28B 3/20
 B28B 11/02
 B32B 5/18
 B32B 18/00
 C25B 11/20
 H01M 4/88
 H01M 8/02
 H01M 8/12

(21)Application number : 07-319054

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 07.12.1995

(72)Inventor : KAWASAKI SHINJI
 ITO SHIGENORI
 OKUMURA KIYOSHI

(30)Priority

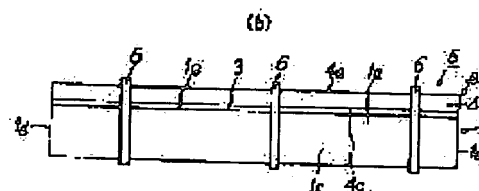
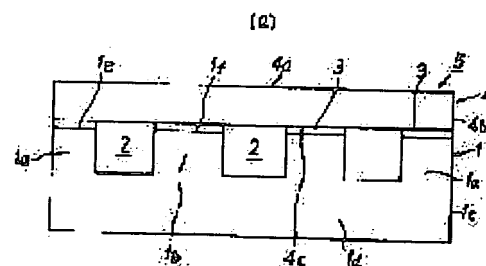
Priority number : 07 60613 Priority date : 20.03.1995 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CERAMIC LAMINATED SINTERED COMPACT AND LAMINATE OF GREEN COMPACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the joining state of a joining interface between a porous material and a dense material of ceramics and firmly join both by preventing both from peeling when sintering in producing a laminated sintered compact of both.

CONSTITUTION: A laminate 5 having a green compact 4 of a porous material, a green compact 1 of a dense material and a joining material 3 therebetween is obtained. Carbon and an organic compound as cellulating materials are contained in the green compact 4 of the porous material. The laminate 5 is press formed to provide a pressed compact, which is then integrally sintered to produce a joined material of the porous material to the dense material. Cellulose can be contained in the green compact 1 of the dense material. A body for the porous material and a body for the dense material are simultaneously and continuously fed to one extruder die to produce the laminate in which each green compact of the porous and dense materials is laminated and integrated. The resultant laminate can then be integrally sintered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319181

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	38/06		C 0 4 B 38/06	F
B 2 8 B	3/20		B 2 8 B 3/20	D
	11/02		11/02	
B 3 2 B	5/18		B 3 2 B 5/18	A
	18/00		18/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-319054

(22) 出願日 平成7年(1995)12月7日

(31) 優先権主張番号 特願平7-60613

(32) 優先日 平7(1995)3月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 伊藤 重則

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 奥村 清志

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

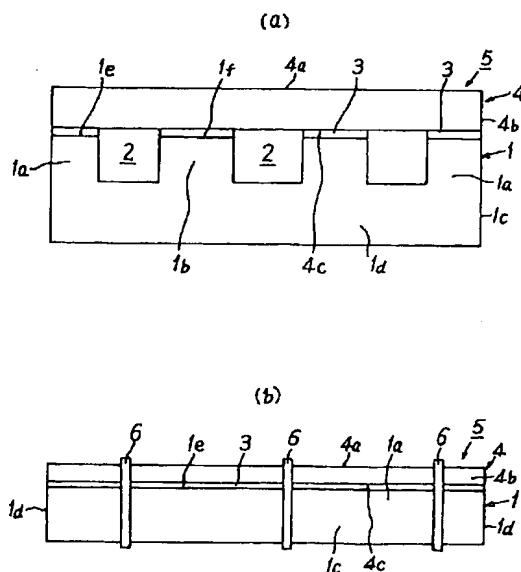
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外4名)

(54) 【発明の名称】 セラミックス積層焼結体の製造方法およびグリーン成形体の積層体

(57) 【要約】

【目的】セラミックスの多孔体と緻密体との積層焼結体を製造するに際し、焼結の際に両者の剥離を防止し、両者の接合界面の接合状態を良好にし、強固に接合する。

【構成】多孔体のグリーン成形体4、緻密体のグリーン成形体1およびこれらの間の接合材3を備えた積層体5を得る。多孔体のグリーン成形体4に、造孔材としてカーボンおよび有機化合物を含有させる。積層体5を加压成形して加压成形体を得、この加压成形体を一体焼成することによって、多孔体と緻密体との接合体を製造する。緻密体のグリーン成形体1にもセルロースを含有させることができる。または、多孔体用の坯土と緻密体用の坯土とを同時に1つの口金中へと連続的に供給することによって、多孔体および緻密体の各グリーン成形体が積層および一体化された積層体を製造し、この積層体を一体焼結することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】セラミックスの多孔体とセラミックスの緻密体との積層焼結体を製造するに際して、前記多孔体のグリーン成形体と前記緻密体のグリーン成形体との積層体であって、前記多孔体のグリーン成形体に造孔材としてカーボンおよび有機化合物が含有されている積層体を得、この積層体を一体焼成することによって前記多孔体と前記緻密体との積層焼結体を製造することを特徴とする、セラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 2】前記多孔体のグリーン成形体と前記緻密体のグリーン成形体との積層体を加圧成形して加圧成形体を得、この加圧成形体を一体焼成することによって前記多孔体と前記緻密体との積層焼結体を製造することを特徴とする、請求項 1 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 3】前記積層体を加圧した後において、前記多孔体の加圧成形体の室温のときの寸法に対する 600℃のときの熱膨張率と、前記緻密体の加圧成形体の室温のときの寸法に対する 600℃のときの熱膨張率との差が 1.0%以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 4】前記積層体を加圧成形したときの寸法の収縮率が 3%以上であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一つの請求項に記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 5】前記多孔体のグリーン成形体における前記多孔体の材質の重量を 100 重量部としたとき、前記有機化合物の含有割合とカーボンの含有割合との総和が 10 重量部以上であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか一つの請求項に記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 6】前記積層体に中空部が設けられており、この積層体の前記中空部を含む全表面を弾性材料で被覆し、次いでこの積層体をコールドアイソスタティックプレス法によって加圧成形することを特徴とする、請求項 2 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 7】前記積層体を押出成形によって成形するに際して、前記多孔体のグリーン成形体を構成する坯土と前記緻密体のグリーン成形体を構成する坯土とをそれぞれ一つの口金中へと連続的に供給することによって、前記多孔体のグリーン成形体と前記緻密体のグリーン成形体とが互いに接合された状態で前記積層体を前記口金から押出成形し、次いでこの積層体を一体焼成することを特徴とする、請求項 1 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 8】前記多孔体のグリーン成形体を構成する坯土と前記緻密体のグリーン成形体を構成する坯土とを一つの口金中へと連続的に供給するに際して、第一の押出機構から前記多孔体のグリーン成形体を構成する坯土を前記口金へと向かって押出し、第二の押出機構から前

記緻密体のグリーン成形体を構成する坯土を前記口金へと向かって押出すことを特徴とする、請求項 7 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 9】前記緻密体のグリーン成形体にセルロースとカーボンとの少なくとも一方が含有されていることを特徴とする、請求項 1 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 10】前記多孔体が固体電解質型燃料電池の電極であり、前記緻密体が固体電解質型燃料電池のセパレータであることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか一つの請求項に記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 11】前記電極が、ランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極であり、前記セパレータがランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなり、前記電極と前記セパレータとの間に備えた接合材がランタクロマイトを含有しており、前記加圧成形体を 1450℃以上の温度で一体焼成することを特徴とする、請求項 10 記載のセラミックス積層焼結体の製造方法。

【請求項 12】セラミックスの多孔体とセラミックスの緻密体との積層焼結体を製造するために脱脂および一体焼成に供するべき積層体であって、前記多孔体のグリーン成形体と前記緻密体のグリーン成形体との積層体からなり、前記多孔体のグリーン成形体に造孔材としてカーボンおよび有機化合物が含有されていることを特徴とする、グリーン成形体の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスの多孔体と緻密体との積層焼結体を製造する方法およびこれに使用できるグリーン成形体の積層体に関するものであり、例えば、固体電解質型燃料電池（SOFC）や固体電解質水蒸気電解セル（SOE）のセパレータと電極との接合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、いわゆる平板型と円筒型とに大別される。平板型の固体電解質型燃料電池においては、いわゆるセパレータと発電層とを交互に積層することにより、発電用のスタックを構成する。特開平 5-54897 号公報においては、燃料極と空気極とをそれぞれ形成して発電層を作成し、またインターコネクターを作成し、この発電層とインターコネクターとの間に、セラミックス粉末と有機バインダーとを含有する薄膜を挟み、これを熱処理することにより、発電層とインターコネクターとを接合している。また、特開平 6-68885 号公報においては、インターコネクターのグリーン成形体と空気極側ディストリビューターのグリーン成形体とを積層し、この積層体を一体焼結させることにより、インターコネクターとディストリビュータ

ーとを接合することが記載されている。この方法においては、両者のグリーン成形体の間に、両者と熱収縮挙動が極端に異なる材料を塗布することにより、グリーン成形体間の応力を緩和する応力緩和層を形成している。この応力緩和層は、焼成収縮時に細かく破壊し、これによって応力が緩和される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、発電層とインターコネクターとの間に、セラミックス粉末と有機バインダーとを含有する薄膜を挟み、これを熱処理する接合方法では、接合体の界面を電子顕微鏡等で微視的に観察すると、切れ目無く接合している部分もあるが、接合界面が切れ目として明瞭に観察できる部分も多く残留しており、接合状態に改善の余地があることが判明してきた。

【0004】特に、前記した特開平5-54897号公報においては、発電層とセパレータとを接合しているが、本発明者は、自立型の空気極とセパレータとを接合し、次いで空気極の表面に固体電解質膜及び燃料極膜を順次形成することを試みていた。しかし、自立型の空気極とセパレータとの間に前記薄膜を挟み、焼結させてみても、やはり前記したように、接合界面が切れ目として明瞭に観察できる部分が多く残留していた。そして、本発明者は、この接合体の空気極の上にプラズマ溶射法によって固体電解質膜を形成することを試みたが、このプラズマ溶射の際の衝撃によって、セパレータと空気極とが剥離することがあった。これも、前記した接合界面の状態が不良であることに起因するものと考えられる。また、接合強度が低い不良品が発生することもあり、改善が必要とされていた。

【0005】特開平6-68885号公報においては、インターコネクターのグリーン成形体と空気極側ディストリビューターのグリーン成形体との間に、応力緩和層を形成しているが、この方法は適用できなかった。なぜなら、自立型の空気極とセパレータとの各グリーン成形体の間に、これらと熱収縮挙動が極端に異なる材料のグリーンシートを挟み、一体焼結させても、セパレータと空気極との接合状態は不良であり、これら両者の接合界面を微視的に見ると接合していないからである。

【0006】本発明の課題は、セラミックスの多孔体と緻密体とを接合するのに際して、焼結の際に両者の剥離を防止し、両者の接合界面の接合状態を良好にし、強固に接合できるようにすることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明においては、セラミックスの多孔体とセラミックスの緻密体との積層焼結体を製造するのに際して、多孔体のグリーン成形体と緻密体のグリーン成形体との積層体であって、多孔体のグリーン成形体に造孔材としてカーボンおよび有機化合物が含有されている積層体を得、この積層体を一体焼成す

ることによって、多孔体と緻密体との積層焼結体を製造することを特徴とする。

【0008】ここで、多孔体のグリーン成形体と緻密体のグリーン成形体を別個に製造し、各グリーン成形体を積層してグリーン成形体の積層体を得、この積層体を加圧成形して加圧成形体を得、この加圧成形体を一体焼成することができる。

【0009】または、積層体を押出成形によって1工程で製造することができる。この態様においては、多孔体のグリーン成形体を構成する坯土と、緻密体のグリーン成形体を構成する坯土とを、それぞれ一つの口金中へと連続的に供給することによって、多孔体のグリーン成形体と緻密体のグリーン成形体とが互いに接合された状態で積層体を前記口金から押出成形する。次いで、この積層体を一体焼成することを特徴とする。

【0010】本発明者は、特開平5-54897号公報と特開平6-68885号公報に記載された方法を用いて、セパレータのグリーン成形体と電極のグリーン成形体との間に接合材を挟んで積層体を製造し、この積層体を共焼結させることを試みた。しかし、この方法によっても、やはり界面に微視的に見てかなりの接合不良が見られた。

【0011】そこで、本発明者は、特願平6-148787号明細書において、両者のグリーン成形体の線収縮率差を5%以内に抑制すると共に、一旦積層体を製造した後、この積層体を加圧成形し、加圧成形体を共焼結させる技術を開示した。これによって、両者の界面における接合不良が顕著に減少することを確認した。

【0012】本発明者は、更に研究を進めた結果、加圧成形後における多孔体の成形体に対して熱を加えたときの寸法の挙動がきわめて重要であることを見いだした。即ち、緻密体のグリーン成形体には、通常バインダーを添加し、多孔体のグリーン成形体には、通常バインダーと造孔材とを添加する。ここで、造孔材の量が少ないと、多孔体の相対密度が上昇し、気孔率が低下してくるので、多孔体として要求される機能が損なわれることになる。例えば固体電解質型燃料電池の空気極の場合には、良好な発電効率を得るためには、その気孔率を20%以上とすることが好ましいが、このためにはグリーン成形体において造孔材を10%程度は添加しなければならない。

【0013】ここで、緻密体と多孔体との各グリーン成形体の積層体を加圧成形し、この加圧成形体を一体焼成させるときに、温度を上昇させる段階で、各加圧成形体中のバインダーおよび造孔材が飛散し、いわゆる脱脂過程が進行する。この過程で、各加圧成形体の寸法が変化してくる。

【0014】しかし、上記のように多孔体の加圧成形体中に添加する造孔材の量を多くすると、一般に脱脂工程で造孔材が飛散してくるために、加圧成形体の寸法が収

縮してくる。この一方、緻密体の方には造孔材が添加されていないので、このような寸法の収縮は見られない。この結果、緻密体と多孔体との各加圧成形体が、温度上昇の過程で剥離することがあった。更に、この後に引き続いて温度を上昇させて、例えば1450℃以上の温度で一体焼成を行っても、やはり緻密体と多孔体との間での剥離は解消されないことを発見した。

【0015】本発明者は、この知見に基づいて、特に脱脂過程の進行時における各加圧成形体の寸法の挙動について詳細に検討したが、この結果、多孔体のグリーン成形体中に、造孔材として有機化合物とカーボンとを共に含有させることによって、造孔材の添加量を増大させても、脱脂過程時における加圧成形体の寸法の収縮が抑制され、緻密体の加圧成形体の寸法の挙動に接近することを見いだした。この結果、一体焼成の後でも、多孔体と緻密体との界面には剥離が発生せず、両者が強固に接合されることを確認し、本発明に到達した。

【0016】更に、本発明者は、他の製造方法についても検討を重ねてきたが、この過程で、多孔体のグリーン成形体を構成する坏土と、緻密体のグリーン成形体を構成する坏土とを、それぞれ一つの口金中へと連続的に供給することによって、多孔体のグリーン成形体と緻密体のグリーン成形体とが互いに接合された状態で積層体を口金から押出成形し、次いでこの積層体を一体焼成することを想到した。こうした製造方法によれば、口金の形状を変更することによって、種々の横断面形状を有する積層体を製造することができる。こうした横断面の形状としては、例えば、円形、楕円形、多角形、複数の通路を有する積層体を例示することができる。また、特に押出方法を利用することによって、長い製品（例えば長さ1000mm以上）を製造できるようになった。

【0017】更に、この方法によれば、押出成形の過程で多孔体のグリーン成形体と緻密体のグリーン成形体との接合界面が強固に密着する上に、前記したような加圧工程を必要としないために、製造工程数を著しく減らすことができる。しかも、最終的なセラミックス積層体において、前記したような加圧成形を利用した場合と同等以上の密着強度および電気伝導特性が得られることを確認した。

【0018】本発明のこの態様においては、口金の入口の断面積が出口の断面積よりも小さな口金を使用することが好ましく、これによって口金の出口側で前記の各グリーン成形体を一層強固に密着させることができる。また、口金の出口側通路の長さを1としたときに、口金の入口側通路の長さを2以上とすることが好ましく、3～5とすることが一層好ましい。

【0019】口金の入口の形状を円形とすることによって、口金を製造するための加工が容易になる。また、口金の入口の形状は、坏土が進入し易いように適宜に変更する。口金中で各坏土を押し出すための押出機構として

は、プランジャー、真空土練機などを使用できる。

【0020】坏土として水系バインダーを使用すると、有機溶剤を使用した場合のように排気処理を行う必要がないので、その分設備を簡単にできるし、口金から押し出された積層体が曲がりにくくなる。この場合には、水分量を10～20重量%とすることが一層好ましい。また、水系バインダーとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース等を例示できる。

【0021】また、前記の積層体を押し出す際には、積層体が曲がりやすいという問題があることが判明してきた。即ち、相対的に硬い方の坏土は、押出の際の流動速度が遅く、相対的に軟らかい坏土の方は、押出の際の流動速度が早くなる傾向がある。この流動速度の相違のために、口金から積層体の先端の方へと向かって積層体が曲がり変形し、あるいは反ってくるという現象が生じた。また、こうした各坏土の流動速度の相違によって、各グリーン成形体の界面の位置がずれるという現象も生じた。

【0022】積層体の曲がり防止し、積層体が真っ直ぐに押し出されるようにし、各グリーン成形体の界面の位置がずれないようにするためには、緻密体用の坏土の硬度と、多孔体用の坏土の硬度とを、それぞれ10～14とすることが好ましく、各坏土の硬度の差を2以下とすることが好ましい。ここで言う硬度とは、NGK粘土硬度計の規格によって測定したものである。

【0023】ただし、こうした硬度の微調整を行うことは、実際の製造装置および坏土においては困難な場合も多い。そこで、多孔体のグリーン成形体を構成する坏土と、緻密体のグリーン成形体を構成する坏土とを、一つの口金中へと連続的に供給するのに際して、第一の押出機構から、多孔体のグリーン成形体を構成する坏土を口金へと向かって押出し、第二の押出機構から、緻密体のグリーン成形体を構成する坏土を口金へと向かって押出すことができる。これによって第一の押出機構と第二の押出機構との押出速度や押出圧力を機械的に調整し、積層体の曲がり等を防止することが可能になった。具体的には、例えば緻密体用の坏土の口金からの流動速度が大きい場合には、緻密体用の坏土を押し出す第二の押出機構の押出速度を小さくし、圧力を小さくすることによって、緻密体用の坏土の流動速度を小さくすることができる。

【0024】本発明について、図1、2を参照しつつ、更に説明する。図1、図2は、それぞれ、後述するような特定の組成を有する多孔体の成形体について、その温度を上昇させたときの室温時と比べた熱膨張率と、温度との関係を示すグラフである。図1のグラフZにおいては、グリーン成形体中にバインダーのみを添加し、造孔材を添加していない。このため、600℃まではほぼ単調に寸法が増大している。グラフEにおいては、グリーン成形体の材質を100重量部としたとき、セルロースを

3. 0重量部添加したが、500℃以上の温度範囲で加圧成形体の寸法が、グラフZの場合に比べて減少している。

【0025】グラフDにおいては、セルロースを12.0重量部添加したが、この傾向が更に顕著であり、既に300℃近辺から成形体の寸法の収縮が始まっている。グラフCにおいては、セルロースを17.0重量部添加したが、この傾向が一層顕著であり、既に100℃近辺から成形体の収縮が始まっている。このように、セルロースのような繊維状高分子化合物や、アクリルパウダーのような有機樹脂からなる有機化合物の造孔材は、加圧後の成形体の寸法を減少させるような挙動を示すことを見いだした。

【0026】図2におけるグラフZおよびグラフDは、図1に示したものと同じである。図2におけるグラフGは、セルロースを12.0重量部添加すると共に、カーボンを4.0重量部添加した例である。この例では、特に造孔材の飛散が進行する500℃～600℃の範囲において、セルロースの添加量が12.0重量部であるグラフDと比較して、顕著に加圧成形体の熱膨張率が大きくなっており、造孔材の飛散による収縮が緩和されていた。なお、グラフFは、セルロースを14重量部添加すると共に、カーボンを2重量部添加した例である。

【0027】しかも、グラフGの実施例においては、グラフDの例と比較して、造孔材の添加量は4.0重量部も増大しているのであり、従って多孔体の相対密度も減少させることができる。このように、本発明によって、多孔体の熱膨張率を緻密体の熱膨張率に近づければ、多孔体と緻密体との界面における剥離を防止して、接合強度を向上させることができ、しかも同時に多孔体の相対密度を減少させることができるのである。言い換えると、多孔体と緻密体との相対密度の差を、両者の剥離を招くことなしに、従来の接合方法よりもはるかに増大させることができる。

【0028】本発明者は、緻密体のグリーン成形体の方にも、セルロースおよび/またはカーボン、特にセルロースを含有させることも想到した。これによって、緻密体の方の温度上昇時における寸法ないし熱膨張率が若干減少させることができる。多孔体のグリーン成形体において有機化合物の量がカーボンの量よりも多い場合には、多孔体は若干熱収縮するので、特にこの場合に、緻密体の寸法を多孔体の寸法と一致させ易くなった。

【0029】

【発明の実施形態】本発明においては、多孔体と緻密体との剥離を防止するという観点から、加圧成形体または前記積層体において、多孔体の成形体の室温のときの寸法に対する600℃のときの熱膨張率と、緻密体の成形体の室温のときの寸法に対する600℃のときの熱膨張率との差を1.0%以下とすることが好ましく、0.5%以下とすることが一層好ましい。ただし、この差が

0.1%以下の領域では、接合体の強度や歩留りにほとんど差が見られなかった。

【0030】また、本発明において、各グリーン成形体の積層体を加圧成形する態様においては、この加圧成形後の積層体の寸法の収縮率を3%以上とすることによって、接合体の強度や歩留りが一層向上することを見いだした。この目的のためには、緻密体のグリーン成形体にも若干量のセルロースおよび/またはカーボンを添加することが好ましい。これらの造孔材の添加量は2%以下とすることが好ましい。

【0031】また、本発明においては、緻密体の相対密度が90%以上であり、前記多孔体の相対密度が80%以下である組み合わせについて、最終的な積層焼結体を高い歩留りで製造することができる。緻密体の相対密度は最高100%である。また、多孔体の相対密度は、その強度の観点からは、通常40%以上とすることが好ましい。

【0032】また、多孔体の相対密度と緻密体の相対密度との差が20%以上である接合体について、本発明は特に有効である。

【0033】多孔体のグリーン成形体は、多孔体の主原料に、有機バインダーと造孔材と水とを混合した混合物を成形した成形体が好ましい。この有機バインダーとしては、ポリメチルアクリレート、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、スターチ、ワックス、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー等を例示することができる。この主原料の重量を100重量部としたとき、有機化合物の含有割合とカーボンの含有割合との総和は10重量部以上とすることが好ましく、これによって多孔体の相対密度を顕著に減少させることができる。また、主原料の重量を100重量部としたとき、有機バインダーの添加量は0.5～5重量部とすることが好ましい。

【0034】緻密体のグリーン成形体は、緻密体の主原料に、有機バインダーと水とを混合した混合物を成形した成形体が好ましい。この有機バインダーとしては、前述のものを使用できる。この主原料の重量を100重量部としたとき、有機バインダーの添加量は0.5～5重量部とすることが好ましい。また、前述したように緻密体のグリーン成形体中にセルロースおよび/またはカーボンを添加する場合には、これらの含有割合は2重量部以下とすることが好ましい。

【0035】本発明の積層焼結体においては、多孔体と緻密体との界面の接合状態が特に良好となる。従って、本発明は、導電性の多孔体と緻密体との積層焼結体に対して特に好適に使用することができる。この導電性材料の用途は特に限定しないが、好適な態様においては、多孔体が固体電解質型燃料電池の電極であり、緻密体が固体電解質型燃料電池のセパレータである。

【0036】本発明においてセパレータと一体化するべ

き電極は、空気極及び燃料極の双方を含むが、空気極の方が、より一層好適である。しかも、自立型（自己支持型）の空気極とセバレータとを接合することが、特に好適である。なぜなら、空気極及びセバレータの各グリーン成形体の積層体を成形するのに際して、自立型の空気極及びセバレータの方が、厚さが大きく、強度が大きいため、取扱い易いからである。

【0037】セバレータの材料は、ランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましく、ランタンクロマイトであることが更に好ましい。耐熱性、耐酸化性、耐還元性を有しているからである。また、空気極の材料はランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましく、ランタンマンガンナイト又はランタンコバルタイトであることが更に好ましく、ランタンマンガンナイトが一層好ましい。ランタンクロマイト及びランタンマンガンナイトは、ストロンチウム、カルシウム、クロム（ランタンマンガンナイトの場合）、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム等をドーブしたものであってよい。

【0038】ここで、積層体を加圧成形する態様においては、各グリーン成形体の間に接合材を塗布したり、印刷したりすることが好ましい。この場合に、セバレータ及び空気極の接合材が、セバレータの材料と電極の材料との少なくとも一方を含有している場合には、両者が一層接合し易くなる。特に、空気極の材料がランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物であり、接合材がランタンクロマイトを含有している場合には、ランタンクロマイト中のクロム成分が空気極中に拡散していくので、接合材中のランタンクロマイト成分の組成がクロム欠損状態となり、接合材が焼結し易くなるので、接合強度が特に向上する。ただし、この場合には、クロムの拡散を進行させるために、1450℃以上の温度で焼結することが必要である。

【0039】脱脂工程は、焼成工程とは別にすることもできるが、焼成時の温度上昇の過程で前記加圧成形体または積層体の脱脂を行うことが好ましい。上記の固体電解質型燃料電池用の加圧成形体または積層体においては、焼成温度は、通常は1300℃～1700℃とする。

【0040】前記のような接合材は、接合の主原料に、有機バインダーと水とを混合して作製したペーストが好ましい。水の代わりに有機溶剤を用いても良い。有機バインダーとしては、ポリメチルアクリレート、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ワックス、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー等を例示することができる。

【0041】積層体を加圧成形する態様においては、他の加圧成形に先立って、積層体を乾燥することが好ましい。この乾燥工程を実施することによって、積層体を加圧成形した際、接合材が両加圧成形体とほぼ同じくらい

にまで緻密化するため、焼成時の接合材の収縮率が両加圧成形体の収縮率とほぼ等しくなり、焼成後の接合界面の状態が非常に良好となる。ただし、この乾燥工程において、多孔体のグリーン成形体に反りが生じやすく、この反りが原因でグリーン成形体間に剥離が生じやすい。しかし、乾燥工程において、特に積層体を加圧しながら乾燥を行うことにより、多孔体のグリーン成形体の反りを抑制することができる。

【0042】特に、本発明者が発見したところでは、この乾燥工程において、環状の弾性部材を積層体の周面に沿って掛けることにより、積層体を加圧することが特に好ましい。なぜなら、各グリーン成形体の外周面の形状に、寸法のずれや凹凸等が存在している場合でも、環状の弾性部材によって、積層体の全周面からほぼ等方的に圧力を加えることができるからである。これによって、無理な加圧力によって、未だ強度の低い積層体が、変形、破損するのを防止することができる。

【0043】積層体を加圧成形する際の圧力は、積層体の各グリーン成形体の密着性を高めるという観点から、100kgf/cm²以上、更には500kgf/cm²以上とすることが好ましく、加圧力の上限は、実用的には10tf/cm²以下とすることができる。加圧成形方法としては、一軸プレス法やコールドアイソスタティックプレス法を採用することが好ましい。

【0044】ただし、積層体中空部が設けられている場合には、積層体中空部を含む全表面を弾性材料で被覆し、次いでこの積層体をコールドアイソスタティックプレス法（CIP法）によって加圧成形することが好ましい。

【0045】即ち、積層体の中に中空部が形成されている場合には、新たな問題があった。積層体を構成する各グリーン成形体がいずれも平板である場合には、一軸プレス法によって大きな加圧力を加えることも可能であるが、積層体の中に中空部が形成されている場合には、加圧力が大きくなると、積層体中空部の方へと向かって破壊した。

【0046】本発明者は、この問題を解決するために、積層体を液状ラテックス中に投入し、積層体の外側表面だけでなく、中空部に露出した内面にも液状ラテックスを付着させ、次いで積層体を乾燥させ、この中空部を含む全表面を弾性材料で被覆し、この積層体をCIP法によって加圧成形してみた。この結果、500kgf/cm²以上の大きな圧力を加えても、積層体が破壊せず、しかも、緻密体と多孔体との間の密着性を十分に高めることができ、結果的に、共焼結体において、両者の界面を切れ目なく接合させることに成功した。

【0047】以下、主として固体電解質型燃料電池の空気極とセバレータとの接合について、本発明を適用した実施例を説明する。図3(a)は、本実施例で製造するセバレータのグリーン成形体1を示す平面図であり、図

3 (b) は、空気極のグリーン成形体4を示す正面図である。グリーン成形体1は、例えば平面的に見て長方形である。その長辺に沿って、四角柱状の外周隔壁1aが2列互いに平行に形成されており、これらの間に2列の隔壁1bが設けられている。外周隔壁1aと隔壁1bとの間、隔壁1bと1bとの間に、それぞれ溝状の酸化ガス流路2が設けられている。空気極のグリーン成形体4は、略平板形状であり、平面的に見るとグリーン成形体4とはほぼ同様な形状をしている。

【0048】図4(a)は、セパレータのグリーン成形体1と空気極のグリーン成形体4との積層体5を示す正面図であり、図4(b)は、積層体5を示す側面図であり、図5は、積層体5の全表面に弾性被覆膜7A及び7Bを形成した状態を示す正面図である。

【0049】グリーン成形体1と4とを、図4(a)に示すように積層し、積層体5を得る。この際、グリーン成形体1の各隔壁1a及び1bの上側面1e、1fに、それぞれ接合材3を塗布し、接合材3の上に、空気極のグリーン成形体4を設置し、グリーン成形体4の下側面4cを接触させる。

【0050】積層体5においては、グリーン成形体4の下側面4cと隔壁1a、1bの上側面1e、1fとの間に、接合材3が充填されており、グリーン成形体4の側面4bとグリーン成形体1の側面1cとが、ほぼ段差がないように連続している。この結果、四角柱形状の酸化ガス流路2の端部2a、2b(図3(a)参照)が、グリーン成形体1の端面1d側に向かって開放される。

【0051】そして、図4(b)に示すように、環状の弾性体(例えばゴム)6を、所定個数(本実施例においては3本)、積層体5の側面方向に掛ける。この弾性体6を、グリーン成形体4の上側面4a、側面4b、グリーン成形体1の側面1c及びその底面に接触させ、これによって積層体5の全体を弾性的に押圧する。この状態で積層体5を十分乾燥する。この乾燥は、積層体5を100℃以下の温度で加熱したり、及び/又は送風することによって、実施する。

【0052】次いで、この積層体5を、液状ラテックス等の弾性材料の中に入れ、液状ラテックス等を付着させ、次いで乾燥する。これにより、図5に示すように、積層体5の外側表面の全体に弾性被覆膜7Aが形成され、かつ、積層体5の中空部2に面する表面に、弾性被覆膜7Bが形成される。

【0053】次いで、この積層体をコールドアイソスタティックプレス法によって加圧成形し、加圧成形体を製造し、この加圧成形体を焼成することによって、図6に示す接合体10を製造する。この焼成温度は、セラミックス材料の種類によって、選択する。

【0054】図6の接合体10においては、空気極9の下側面9cと、セパレータ8の隔壁8a、8bの上側面8e、8fとが接合されており、空気極9の側面9bと

セパレータ8の側面8cとが段差なく連続しており、四角柱形状の酸化ガス流路15の端部が、セパレータ8の端面8d側に開放される。

【0055】次いで、図7に示すように、緻密質の固体電解質膜11を接合体10上に形成する。この際、固体電解質膜11の本体部分11aは、空気極9の上側面9a上に形成する。この本体部分11aの両側に延在部11bを形成し、延在部11bによって、空気極9の側面9b及びセパレータ8の側面8cの上部を覆う。この結果、酸化ガス流路15の気密性が、その開口の部分を除いて保持される。固体電解質膜11の上に燃料極膜12を形成し、固体電解質型燃料電池の単電池を得る。

【0056】固体電解質膜の材料としては、イットリア安定化ジルコニア又はイットリア部分安定化ジルコニアが好ましいが、他の材料を使用することもできる。燃料極の材料としては、ニッケル、ニッケル-ジルコニアサーメットが好ましい。

【0057】図8～図12は、前記積層体を一体に押出成形する態様を例示するための模式図である。この好適な態様においては、図8に示すように、例えば円柱形状の坯土37を使用する。坯土37は、断面半円形状の多孔体用の坯土37aと、断面半円形状の緻密体用の坯土37bとからなっている。プランジャー13の軸14を矢印41の方向へと移動させ、この坯土37を矢印42のように口金17へと押し出す。口金17は、入口部分17aと出口部分17bとからなり、入口通路17cの方が出口通路17dの方よりも、通路の断面積が大きくなっている。坯土を矢印43のように押出成形することによって、例えば平板形状の積層体18を製造する。積層体18は、多孔体のグリーン成形体19と、緻密体のグリーン成形体20とからなっている。

【0058】ここで、口金の出口部分の通路の形態を変更することによって、種々の横断面形状を有する積層体を製造することができる。例えば、図10(a)に示すような形状の積層体26を製造するためには、図9

(a)および(b)に示す押出成型型を使用できる。口金24は、入口部分24aと出口部分24bとを備えており、入口通路24cの横断面は円形であり、出口通路24dの横断面は略長方形である。出口通路24dの中に所定個数の穴形成部材25が形成されている。この口金24は、横断面が円形の成形胴22に取り付けられており、この成形胴22の通路23に前記の坯土37が収容されている。

【0059】プランジャー13の軸14を口金の方向へと向かって移動させ、坯土37を口金24へと押し出す。本例では、各穴形成部材25が、坯土37aと37bとの境界領域に位置するようにした。これによって、図10(a)に示す形状の積層体26を得ることができる。

【0060】この積層体26においては、多孔体(例え

ば自己支持型の空気極)のグリーン成形体28と、緻密体(例えばセパレーター)のグリーン成形体27とが互いに密着している。グリーン成形体28は平板形状である。グリーン成形体27は、例えば平面的に見て長方形であり、その長辺に沿って、四角柱状の外周隔壁27aが2列互いに平行に形成されており、外周隔壁27aの間に、例えば2列の隔壁27bが設けられている。外周隔壁27aと隔壁27bとの間、隔壁27bと27bとの間に、それぞれ溝状の酸化ガス流路15が設けられている。

【0061】グリーン成形体27の各隔壁27a、27bの上側面27e、27fが、グリーン成形体28の下側面28aに対して密着している。グリーン成形体27の側面27cとグリーン成形体28の側面28bとが、ほぼ段差がないように連続している。

【0062】この積層体を焼成することによって、図10(b)に示すような積層焼結体29を製造できる。積層焼結体29においては、空気極31の下側面31cと、セパレータ30の隔壁30a、30bの上側面30e、30fとが互いに強固に接合されており、空気極31の側面31bとセパレータ30の側面30cとが段差なく連続しており、四角柱形状の酸化ガス流路15の端部が、セパレータ30の端面30d側に開放されている。

【0063】緻密質の固体電解質膜11がこの積層焼結体29の上に形成されている。固体電解質膜11の本体部分11aは、空気極31の上側面31a上に形成されている。本体部分11aの両側に延在部11bがそれぞれ形成されており、各延在部11bによって、空気極31の側面31b及びセパレータ30の側面30cの上部が被覆されている。この結果、酸化ガス流路15の気密性が、その開口の部分を除いて保持されている。固体電解質膜11の上に燃料極膜12が形成されている。

【0064】図11の態様においては、多孔体のグリーン成形体32Aと緻密体のグリーン成形体32Bとを使用する。各グリーン成形体の形状は、例えば円柱形状とする。ブランジャー13Aの軸14Aを矢印41Aの方向へと移動させ、坯土32Aを矢印42Aのように口金33へと押し出す。これと同時に、ブランジャー13Bの軸14Bを矢印41Bの方向へと移動させ、坯土32Bを矢印42Bのように口金33へと押し出す。口金33は、入口部分33aと出口部分33bとからなる。入口部分33aにおいては、2つの入口通路34A、34Bが形成されており、両者の間に隔壁35が設けられている。各入口通路の横断面はそれぞれ円形である。出口部分33b中の出口通路33dの横断面は長方形である。

【0065】坯土を矢印43のように押出成形することによって、例えば平板形状の積層体18を製造する。積層体18は、多孔体のグリーン成形体19と、緻密体の

グリーン成形体20とからなっている。なお、21は界面である。本実施形態においては、第一のブランジャー13Aと第二のブランジャー13Bとの各押出速度や圧力を、積層体18の曲がりが発生しないように調整する。

【0066】図11の装置においても、やはり口金の出口部分の通路の形態を変更することによって、種々の横断面形状を有する積層体を製造することができる。例えば、前記のような積層体26を製造するためには、図12に示す押出成形型を使用できる。口金36は、入口部分36aと出口部分36bとを備えている。入口部分36a中には、2つの入口通路34A、34Bが設けられており、各入口通路は隔壁35によって隔離されている。各入口通路の横断面は円形であり、出口通路36dの横断面は略長方形である。出口通路36dの中に所定個数の穴形成部材37が形成されている。

【0067】この口金36には、横断面が円形の一对の成形胴22A、22Bが取り付けられており、各成形胴の通路23A、23Bに各坯土32A、32Bが収容されている。各ブランジャー13A、13Bの各軸14A、14Bを口金の方向へと向かって移動させ、坯土32A、32Bを口金36へと押し出す。各坯土32A、32Bは、それぞれ、各入口通路34A、34B内へと導入される。

【0068】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

【空気極のグリーン成形体への造孔材の添加と寸法の挙動】

(実験1-1) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ のランタンマンガナイト粉末100重量部と、メチルセルロース3重量部とを混合し、この混合物を混練機内に収容し、水14重量部を添加して混練した。こうして得た混練物を、真空土練機に投入し、図3(b)に示すようなグリーン成形体4を得た。このグリーン成形体の寸法は、縦30mm、横30mm、厚さ3mmとした。このグリーン成形体を恒温恒湿機内で乾燥させた。このグリーン成形体を真空パックし、 $7\text{tf}/\text{cm}^2$ の成形圧力でコールドアイソスタティックプレス法で成形し、加圧成形体を得た。

【0069】この基準用の加圧成形体の温度を、室温から600℃まで40℃/時間の速度で上昇させ、この間の室温時の寸法と比べた熱膨張率を測定した。この結果を、図1のグラフZに示す。この加圧成形体の寸法は、室温からほぼ単調に上昇していた。

【0070】(実験1-2) 実験1-1において、上記の混合物中に3.0重量部のセルロースを添加し、上記と同様の実験を行った。この結果を図1のグラフEに示す。特に500℃以上の温度範囲では、グラフEの方が熱膨張率が減少している。

【0071】(実験1-3) 実験1-1において、上記

10

20

30

40

50

の混合物中に12.0重量部のセルロースを添加し、上記と同様の実験を行った。この結果を図1のグラフDに示す。約300℃近辺から、既に熱膨張率が負に転じていた。

【0072】(実験1-4)実験1-1において、上記の混合物中に17.0重量部のセルロースを添加し、上記と同様の実験を行った。この結果を図1のグラフCに示す。約100℃近辺から、既に熱膨張率が負に転じており、顕著な熱収縮を示した。

【0073】(実験1-5、1-6)実験1-1において、上記の混合物中に12.0重量部のセルロースおよび4.0重量部のカーボン粉末を添加し、上記と同様の実験を行った。この結果を図2のグラフGに示す。また、14.0重量部のセルロースおよび2.0重量部のカーボン粉末を添加した場合についての結果をグラフFに示す。特に450℃以上の温度範囲では、グラフGの方がグラフDに比べて熱膨張率が大きく、特に600℃近辺では熱膨張率が正の値に転じていることが注目される。

【0074】〔セバレータのグリーン成形体1と空気極のグリーン成形体4との接合実験〕平均粒径3μmのランタンマンガンナイト粉末100重量部と、メチルセルロース3重量部と、カーボン17重量部とを混合し、この混合物を混練機内に収容し、水14重量部を添加して混*

*練した。こうして得た混練物を、真空土練機に投入し、図3(b)に示すグリーン成形体4を得た。このグリーン成形体の寸法は、縦70mm、横30mm、厚さ3mmとした。このグリーン成形体を恒温恒湿機内で乾燥させ、表1に示す試料番号Aを得た。これと同様にして、表1に示す試料番号B~Hの各試料を作成した。

【0075】また、平均粒径3μmのランタンクロマイト粉末100重量部と、メチルセルロース3重量部とを混合し、この混合物を混練機内に収容し、水14重量部を添加して混練した。こうして得た混練物を、真空土練機に投入して押し出し用坯土を製造し、これを押し出し成形機に投入して、図3(a)に示すグリーン成形体1を得た。グリーン成形体1の寸法は、縦70mm、横30mm、厚さ6mmとした。このグリーン成形体を恒温恒湿機内で乾燥させ、表1に示す試料番号Iを得た。これと同様にして、試料番号Jの試料を作成した。

【0076】各グリーン成形体1または4を真空パックし、7tf/cm²の成形圧力でコールドアイソスタティックプレス法で成形した。この加圧成形体から、縦5mm、横5mm、長さ50mmの棒状の試料を切り出し、600℃での熱膨張率を測定した。この結果を表1に示す。

【0077】

〔表1〕

試料番号	ランタンマンガンナイト	ランタンクロマイト	メチルセルロース	カーボン	セルロース	600℃での熱膨張率(%)
A	100	0	3	17	0	3.97
B	100	0	3	3	0	0.55
C	100	0	3	0	17	-0.55
D	100	0	3	0	12	-0.19
E	100	0	3	0	3	0.33
F	100	0	3	2	14	-0.19
G	100	0	3	4	12	0.08
H	100	0	3	8	8	1.45
I	0	100	3	0	0	0.56
J	0	100	3	0	1	0.21

【0078】前記のランタンマンガンナイト粉末50重量部と前記のランタンクロマイト粉末50重量部とメチルセルロース1重量部とを混合し、この混合物を乳鉢に入れ、水を加えながら攪拌し、ペースト状の接合材3を製造した。各グリーン成形体1と4との各接合面をサンドペーパーによって研磨し、この研磨面に接合材3を塗布し、100℃で乾燥し、両者を一体化させた。この際、環状の弾性体6としてはゴムを使用した。この積層体5を液状ラテックスに3回繰り返して浸漬し、真空パックし、7tf/cm²の圧力でコールドアイソスタティックプレス法によって加圧した。

【0079】ただし、空気極のグリーン成形体4および

セバレータのグリーン成形体1としては、それぞれ表2に示す各組み合わせのグリーン成形体を採用した。これによって、表2に示す各接合実験番号の加圧成形体を、各番号についてそれぞれ10個ごと製造した。また、表2には、各加圧成形体の600℃での熱膨張率の差を示す。

【0080】各接合実験番号について、それぞれ5個を電気炉内に設置し、40℃/時間の上昇速度でその温度を600℃まで上昇させた。そして、各加圧成形体を室温まで冷却し、各成形体の界面の状態を観察した。そして、この界面に剥離が見られなかったものの割合を、「脱脂体の歩留り」として表2に示した。

【0081】また、各接合実験番号について、それぞれ5個を電気炉内に設置し、40℃/時間の上昇速度でその温度を1600℃まで上昇させ、1600℃で3時間保持し、次いで100℃/時間の速度で室温まで冷却させた。そして、各焼成体の界面の状態を観察した。この界面に剥離が見られなかったものの割合を、「焼成体の歩留り」として表2に示した。

* 【表2】

接合実験番号	空気極のグリーン成形体	セパレータの成形体	600℃での熱膨張率差(%)	脱脂体の歩留り(%)	焼成体の歩留り(%)	電気伝導度 mΩ・cm ²	空気極の相対密度(%)	セパレータの相対密度(%)
1	A	I	3.41	0	0	—	76	97
2	B	I	0.01	100	100	25	86	97
3	C	I	1.11	60	40	82	75	97
4	D	I	0.75	80	60	45	77	97
5	E	I	0.23	100	100	25	85	97
6	F	I	0.75	100	100	31	72	97
7	G	I	0.48	100	100	28	71	97
8	H	I	0.89	100	80	45	74	97
9	F	J	0.40	100	100	30	72	94
10	G	J	0.13	100	100	25	71	94
11	H	J	1.24	80	60	58	74	94

【0084】接合実験番号6、7、8、9、10、11が本発明の範囲内のものである。接合実験番号1では、600℃での熱膨張率が3.41%と大きく、脱脂体の歩留りが0%であった。これは、グリーン成形体4中にカーボンのみを添加したことによって、その熱膨張率が大きくなったためである。接合実験番号2では、グリーン成形体4中へのカーボンの添加量を3重量部に減らしており、これによってグリーン成形体1と4との600℃での熱膨張率差を、僅か0.01%とした。これによって接合体の剥離は生じなくなったが、その代わりに空気極の相対密度が86%にもなり、十分に高い気孔率を得ることができない。

【0085】接合実験番号3では、セルロースを17重量部添加しているが、600℃での熱膨張率差は1%を越えており、脱脂体および焼成体の歩留りが顕著に低下した。接合実験番号4では、セルロースの添加量を12%まで減らしているが、やはり焼成体の歩留りは不十分である。接合実験番号5では、セルロースの添加量を3重量部まで減少させており、この結果接合体の剥離は発生しなくなったが、空気極の相対密度が85%にまで上昇してきた。

【0086】接合体6、7、8においては、空気極のグリーン成形体4中に造孔材としてカーボンとセルロースとの双方を添加することによって、接合体の剥離を防止しつつ、かつ空気極の相対密度を80%未満にまで減少

* 【0082】また、こうして得られた各接合体の電気伝導度を、空气中、1000℃で測定したところ、表2に示す結果(平均値)を得た。また、これらの各接合体を接合面に沿って切り出し、空気極とセパレータとの各相対密度を測定した。

【0083】

【表2】

させることに成功した。接合実験番号9、10、11においても同様の結果を得た。

【0087】〔セパレータのグリーン成形体1と空気極のグリーン成形体4との接合実験〕平均粒径7μmのランタンマンガンナイト粉末100重量部と、ポリビニルアルコール4重量部と、カーボン粉末5重量部と、セルロース粉末15重量部と、水21重量部とを混練機内で混練した。こうして得た混練物を、真空土練機に投入し、直径50mm、長さ300mmの押し出し用坯土を製造し、これを押し出し成形し、グリーン成形体4を得た。このグリーン成形体の寸法は、縦70mm、横30mm、厚さ3mmとした。このグリーン成形体を恒温恒湿機内で乾燥させ、表3に示すグリーン成形体Kを得た。

【0088】平均粒径2μmのランタンクロマイト粉末100重量部と、ポリビニルアルコール4重量部とを混合し、この混合物を混練機内に収容し、水14重量部を添加して混練した。この混練物を、真空土練機に投入して押し出し用坯土を製造し、これを押し出し成形機に投入してグリーン成形体1を得た。グリーン成形体1の寸法は、縦70mm、横30mm、厚さ6mmとした。このグリーン成形体を恒温恒湿機内で乾燥させ、表3に示すグリーン成形体Lを得た。これと同様にして、前記混合物にセルロース粉末を0.5重量部添加し、グリーン成形体Mを得た。更に、これと同様にして、前記混合物にセルロース粉末を1.0重量部添加し、グリーン成形

体Nを得た。

【0089】各グリーン成形体について、 5 tf/cm^2 の圧力でコールドアイソスタティックプレスしたときの収縮率を測定し、表3に示した。即ち、グリーン成形体Kは、カーボンおよびセルローズが合計で20重量部含有されているので、その収縮率は9.4%と高い。グリーン成形体Lは造孔材を含有していないので、3.8%の収縮率を示しており、成形体Mにおいては0.5重量部のセルローズ粉末を添加したことによって、収縮率が5.1%に上昇し、成形体Nにおいては1.0重量部のセルローズ粉末を添加したことによって、収縮率が6.6%に上昇した。

【0090】接合材3として前述のペーストを使用し、これらの各グリーン成形体および接合材を使用して、表3に示す各接合実験21~24を実施した。接合実験番号21、22、23においては、まずグリーン成形体Kを予め加圧してある程度まで収縮させ、この成形体を 5 tf/cm^2 の圧力でコールドアイソスタティックプレスしたときの収縮率が約3.8%となるようにした。このように積層体をCIPするときに、各グリーン成形体*20

*の収縮率を予め調整しておかないと、CIP後の加圧成形体に反りが発生する。

【0091】このように予備成形したグリーン成形体Kと、各グリーン成形体L、M、Nとの間に接合材3を介在させ、前記したようにして 5 tf/cm^2 の圧力でコールドアイソスタティックプレス成形した。各例について加圧成形体を10個ごと製造した。これらの試料について、前記したように、600℃での熱膨張率差、脱脂体の歩留り、焼成体の歩留り、空気極の相対密度、セバレータの相対密度をそれぞれ測定し、結果を表3に示す。

【0092】また、接合実験番号24においては、グリーン成形体KとLとを、それぞれ別々に 5 tf/cm^2 の圧力でCIP成形した。この後に各加圧成形体を積層し、両者の間に接合材3を介在させ、 5 tf/cm^2 の圧力でCIP成形した。この加圧成形体を10個製造した。この積層体について、前記した測定を行い、その結果を表3に示した。

【0093】

【表3】

接合実験番号	21	22	23	24
空気極のグリーン成形体4	K	K	K	K
セバレータのグリーン成形体1	L	M	N	L
CIP時の成形体4の収縮率%	9.4	9.4	9.4	9.4
CIP時の成形体1の収縮率%	3.8	5.1	6.6	6.6
CIP時の積層体の収縮率 %	3.8	5.1	6.6	0.0
600℃での熱膨張率差 (%)	0.35	0.20	0.05	0.35
脱脂体の歩留り (%)	80	100	100	20
焼成体の歩留り (%)	80	100	100	0
空気極の相対密度 (%)	64	65	65	63
セバレータの相対密度 (%)	95	94	93	95

【0094】本発明内の接合実験番号21では、各グリーン成形体の600℃での熱膨張率差が0.35%であるが、脱脂体の歩留り、焼成体の歩留り共に80%であった。ただし、空気極の相対密度は64%であり、セバレータの相対密度は95%であり、両者の差は30%以上にも及んでいる。接合実験番号22では、セバレータのグリーン成形体Mにも若干量のセルローズを添加することによって、その収縮率を5.1%に上昇させ、これによってCIP時の積層体の収縮率を5.1%にすることができた。これによって、脱脂体の歩留り、焼成体の歩留り共に大きく向上した。また、このコールドアイソスタティックプレス時の積層体の収縮率は、両者の目的とする相対密度により、両者の造孔材を増減することに

よっても、コントロール可能である。

【0095】本発明内の接合実験番号23では、更に脱脂体の歩留り、焼成体の歩留り共に大きく向上した。本発明外の接合実験番号24では、積層体をCIP成形する段階では、もはや積層体が収縮しない。このように、積層体をCIP成形の段階で収縮させないと、各成形体の接合を行うことはできない。

【0096】〔積層体を一体に押出成形する態様についての実験例〕平均粒径 $3.8 \mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末100重量部にメチルセルロール、セルローズおよびカーボンを混合した。各成分の混合割合を表4に示す（各成分の混合割合を重量部単位で示す。）。混練機を用い、前記の混合物に水30重量部

を加え、1時間混練し、混練物を得た。この混練物を、真空土練機を用いて成形し、坯土37aを製造した。この坯土の横断面は直径50mmの半円形状であり、長さは100mmであった。各坯土の試料番号をP、Q、Rとした。

【0097】一方、平均粒径4 μ mのLa₂O₃・CaO・Cr₂O₃・Co₂O₃・O₂粉末100重量部にメチルセルローズ3.5重量部を混合した。混練機を用い、前記混合物に水14重量部を加え、1時間混練し、混練物を得た。この混練物を真空土練機を用いて成形し、坯土37bを製造した。この坯土の横断面は直径50mmの半円形状であり、長さは100mmであった。この試料番号をSとした。また、上記において、メチルセルローズ3.5重量部に加えて、更にセルローズ1重量部を添加して坯土を製造し、この試料番号をTとした。

【0098】図9(a)および(b)に示す口金を使用し、前記の各坯土を使用して各積層体を製造した。ただし、シリンダーの内径を直径52mmとし、口金の出口*

*の断面寸法を30mm×8mmとした。図9(a)に示すようにして押出成形を実施し、長さ500mmの積層体を作成し、この積層体を恒温恒湿槽に入れて乾燥した。

【0099】この乾燥試料の各層からそれぞれ寸法2mm×2mm×50mmの角棒を切り出し、各試料についてそれぞれ室温～600℃における熱膨張率を測定し、この結果を表4に示した。また、前記の乾燥試料の各層からそれぞれ寸法20mm×20mm×2mmの角板を切り出し、各試料をそれぞれ電気炉内にセットし、40℃/時間の速度で温度を1600℃まで上昇させ、1600℃に4時間保持した。その後、100℃/時間の速度で室温まで冷却した。この焼成工程による試料の寸法の焼成収縮率(%)と気孔率(%)とを測定し、これらの結果を表4に示した。

【0100】

【表4】

試料番号	ランタンマンガンナイト	ランタンクロマイト	メチルセルローズ	カーボン	セルローズ	600℃での熱膨張率(%)	焼成収縮率(%)	気孔率(%)
P	100	0	4	1.5	7	-0.06	17.5	19
Q	100	0	4	3	13	-0.80	18.0	23
R	100	0	4	0	16	-3.01	17.8	24
S	0	100	3.5	0	0	0.58	18.6	0.8
T	0	100	3.5	0	1	0.30	19.3	0.6

【0101】各積層体において、各坯土の組み合わせを、表5に示すように変更した。各積層体について、各グリーン成形体の600℃での熱膨張率の差を表5に示す。また、各積層体において、各グリーン成形体の焼成収縮率の差を表5に示す。乾燥後の各積層体を電気炉内に設置し、40℃/時間の速度で温度を600℃まで上昇させ、100℃/時間の速度で室温まで冷却した。そして、各積層体の脱脂体について界面の剥離や接合不良の有無を観察した。界面に不良が見られなかったものを合格とし、脱脂工程の歩留りを測定し、表5に示した。※

※【0102】また、乾燥後の各積層体を電気炉内に設置し、40℃/時間の速度で温度を1600℃まで上昇させ、1600℃で4時間保持し、100℃/時間の速度で室温まで冷却した。そして、各積層焼結体について、界面の剥離やクラックの有無を観察した。界面の接合不良やクラックが見られなかったものを合格とし、焼成体の歩留りを測定し、表5に示した。

【0103】

【表5】

実験番号	空気極のグリーン成形体	セパレータの成形体	600℃での熱膨張率差(%)	脱脂体の歩留り(%)	焼成収縮率の差(%)	焼成体の歩留り(%)
25	P	S	0.64	100	-1.1	100
26	Q	S	1.38	90	-0.6	90
27	R	S	3.58	0	—	—
28	P	T	0.36	100	-1.8	100
29	Q	T	1.20	90	-1.3	90

【0104】実験番号25、26、28、29が本発明内のものである。試料番号P、Q、Rから明白のように、カーボンの添加量を増大させることによって600

℃での成形体の熱膨張率が0に近づいている。そして、実験番号25、28、29においては特に好適な特性が得られた。また、実験番号26と27とを比較しても、

カーボンの添加によって脱脂体を接合界面の剥離なしに製造可能になることが判った。

【0105】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、セラミックスの多孔体と緻密体との積層焼結体を製造するに際して、焼結の際に両者の剥離を防止し、両者の界面の接合状態を良好にし、界面における剥離を防止し、強固に一体化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】特定の組成を有する多孔体の加圧成形体について、その温度を上昇させたときの室温時と比べた熱膨張率と、温度との関係を示すグラフである。

【図2】特定の組成を有する多孔体の加圧成形体について、その温度を上昇させたときの室温時と比べた熱膨張率と、温度との関係を示すグラフである。

【図3】(a)は、本発明の実施例で製造するセバレータのグリーン成形体1を示す平面図であり、(b)は、本発明の実施例で製造する空気極のグリーン成形体4を示す平面図である。

【図4】(a)は、セバレータのグリーン成形体1と空気極のグリーン成形体4との積層体5を、酸化ガス流路2の開口側から見た正面図であり、(b)は、積層体5に環状の弾性体6を掛けた状態を示す側面図である。

【図5】積層体5の全表面に弾性被覆膜7A及び7Bを形成した状態を示す正面図である。

【図6】本発明によって製造した接合体10を示す正面図である。

【図7】図6の接合体10に更に固体電解質膜11及び燃料電極膜12を形成した状態を示す正面図である。

【図8】本発明の他の態様に従って、一つの押出成形用口金17中へと多孔体用の坯土37aと多孔体用の坯土37bとを同時に供給することによって、積層体18を押出成形している状態を示す模式図である。

【図9】(a)は、本発明の更に他の態様に従って、一つの押出成形用口金24中へと多孔体用の坯土37aと緻密体用の坯土37bとを同時に供給することによって、積層体を押出成形している状態を示す模式図であり、(b)は、口金24の外観を示す斜視図である。

【図10】(a)は、図9の装置によって製造できる積層体26を示す正面図であり、(b)は、(a)の積層体を焼成して得た積層焼結体29を利用した固体電解質型燃料電池素子を示す正面図である。

【図11】本発明の更に他の態様に従って、一つの押出成形用口金33中へと、多孔体用の坯土32Aと緻密体用の坯土32Bとを、別個の押出機構によって供給することによって、積層体18を押出成形している状態を示す模式図である。

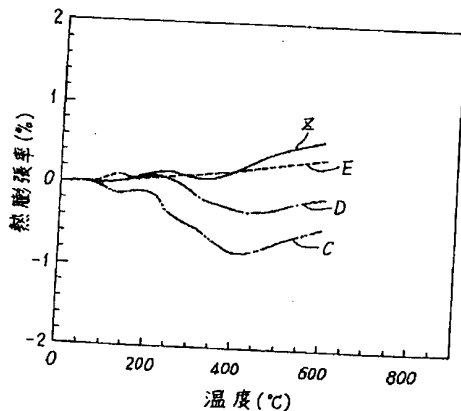
【図12】図11の装置を具体化した一例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

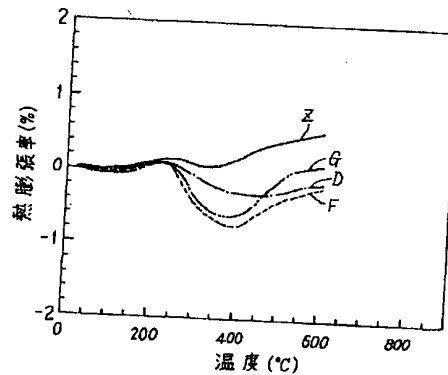
1、27 セバレータのグリーン成形体 2、15 酸化ガス流路 3 接合材 4、28 空気極のグリーン成形体 5、26 積層体 6 環状の弾性体 7A、7B 弾性被覆膜 8、30 セバレータ 9、31 空気極 10 接合体 11 固体電解質膜 12 燃料電極膜 18 積層体 19 多孔体のグリーン成形体 20 緻密体のグリーン成形体 24、33、36 口金 29 積層焼結体

A グリーン成形体中にバインダーのみを添加し、造孔材を添加していない場合のグラフ
B セルロースを1.0重量部添加したときのグラフ
C セルロースを4.5重量部添加したときのグラフ
D セルロースを6.0重量部添加したときのグラフ
E セルロースを4.5重量部とカーボンを1.5重量部添加したときのグラフ

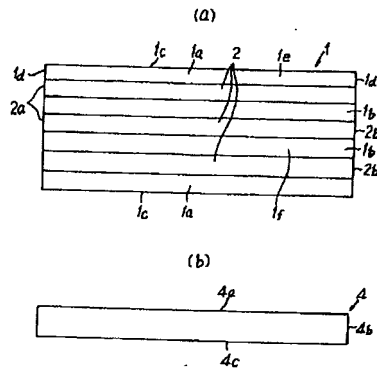
【図1】



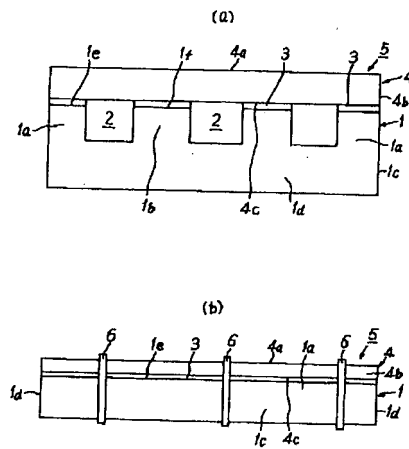
【図2】



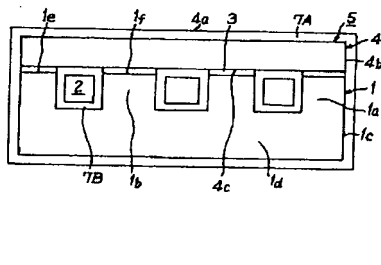
【図3】



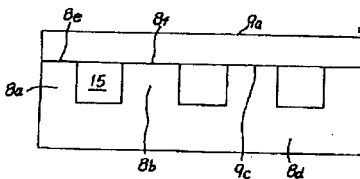
【図4】



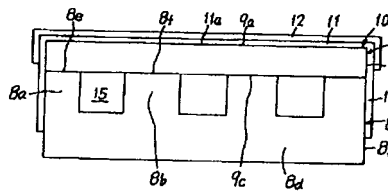
【図5】



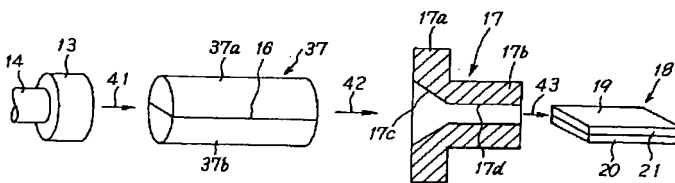
【図6】



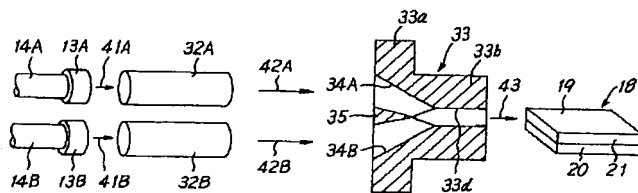
【図7】



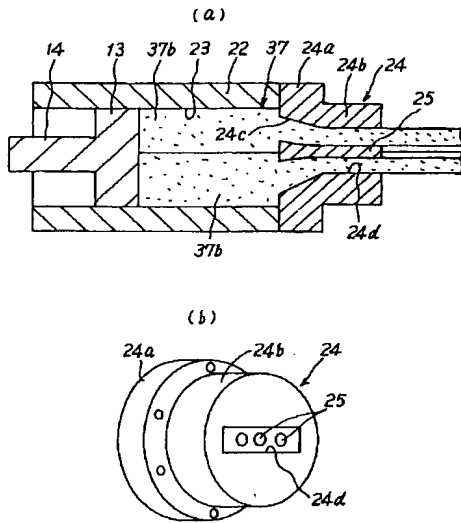
【図8】



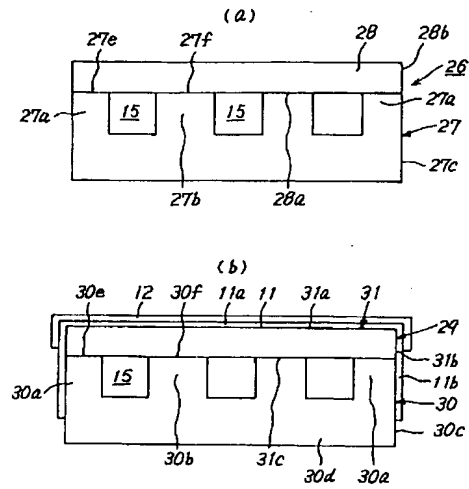
【図11】



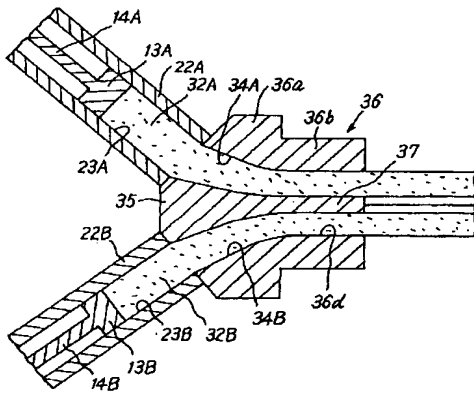
【図9】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 2 5 B 11/20

H 0 1 M 4/88

8/02

8/12

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 5 B 11/20

H 0 1 M 4/88

8/02

8/12

技術表示箇所

T

E

JAPANESE

[JP,08-319181,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact which is a layered product of a green Plastic solid of said porous body, and a green Plastic solid of said precise object, obtains a layered product which carbon and an organic compound contain as ostomy material in a green Plastic solid of said porous body on the occasion of manufacturing a laminating sintered compact of a porous body of ceramics, and a precise object of ceramics, and is characterized by manufacturing a laminating sintered compact of said porous body and said precise object by really calcinating this layered product.

[Claim 2] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 1 which carries out pressing of the layered product of a green Plastic solid of said porous body, and a green Plastic solid of said precise object, acquires a pressing object and is characterized by manufacturing a laminating sintered compact of said porous body and said precise object by really calcinating this pressing object.

[Claim 3] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 1 or 2 characterized by a difference of coefficient of thermal expansion at the time of 600 degrees C to a size at the time of a room temperature of a pressing object of said porous body and coefficient of thermal expansion at the time of 600 degrees C to a size at the time of a room temperature of a pressing object of said precise object being 1.0% or less after pressurizing said layered product.

[Claim 4] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact given in any one claim of claims 1-3 characterized by contraction of a size when carrying out pressing of said layered product being 3% or more.

[Claim 5] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact given in any one claim of claims 1-4 characterized by total with a content rate of said organic compound and a content rate of carbon being more than 10 weight sections when weight of the quality of the material of said porous body in a green Plastic solid of said porous body is made into the 100 weight sections.

[Claim 6] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 2 which a centrum is prepared in said layered product, covers all the surfaces containing said centrum of this layered product with a spring material, and is characterized by subsequently carrying out pressing of this layered product by the cold isostatic press method.

[Claim 7] By supplying continuously a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said porous body, and a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said precise object to one opening Kanenaka on the occasion of fabricating said layered product by extrusion molding, respectively A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 1 which carries out extrusion molding of said layered product from said mouthpiece where a green Plastic solid of said porous body and a green Plastic solid of said precise object are joined mutually, and is characterized by subsequently really calcinating this layered product.

[Claim 8] A plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said porous body, and a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said precise object are faced although one opening Kanenaka is supplied continuously. A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 7 characterized by extruding a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said porous body from the first extruder style toward said mouthpiece, and extruding a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of said precise object from the second extruder style toward said mouthpiece.

[Claim 9] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 1 characterized by at least one side of a cellulose and carbon containing in a green Plastic solid of said precise object.

[Claim 10] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact given in any one claim of claims 1-9 characterized by for said porous body being the electrode of a solid oxide fuel cell, and said precise object being the

separator of a solid oxide fuel cell.

[Claim 11] A manufacture method of a ceramic laminating sintered compact according to claim 10 which it is the air pole which said electrode turns into from a perovskite mold multiple oxide containing a lanthanum, and it consists of a perovskite mold multiple oxide with which said separator contains a lanthanum, and a jointing material for corrugated fibreboard which it had between said electrodes and said separators contains lanthanum chromite, and is characterized by really calcinating said pressing object at temperature of 1450 degrees C or more.

[Claim 12] A layered product of a green Plastic solid which is a layered product with which baking should degreasing and really be presented in order to manufacture a laminating sintered compact of a porous body of ceramics, and a precise object of ceramics, consists of a layered product of a green Plastic solid of said porous body, and a green Plastic solid of said precise object, and is characterized by carbon and an organic compound containing as ostomy material in a green Plastic solid of said porous body.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,08-319181,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the method of manufacturing the zygote of the separator of a solid oxide fuel cell (SOFC) or a solid electrolyte steam electrolysis cell (SOE), and an electrode for example, about the layered product of the green Plastic solid which can be used for the method and this which manufacture the laminating sintered compact of the porous body of the ceramics, and a precise object.

[0002]

[Description of the Prior Art] A solid oxide fuel cell is divided roughly into cylindrical [the so-called plate mold and cylindrical / so-called]. In the solid oxide fuel cell of a plate mold, the stack for a generation of electrical energy is constituted by carrying out the laminating of the so-called separator and the so-called generation-of-electrical-energy layer by turns. In a publication-number 5-No. 54897 official report, a generation-of-electrical-energy layer and interconnector are joined by forming a fuel electrode and an air pole, respectively, and creating a generation-of-electrical-energy layer, and creating interconnector, pinching the thin film which contains ceramic powder and an organic binder between this generation-of-electrical-energy layer and interconnector, and heat-treating this. Moreover, joining interconnector and a distributor is indicated by by carrying out the laminating of the green Plastic solid of interconnector, and an air pole side distributor's green Plastic solid, and making this layered product really sinter in the publication-number 6-No. 68885 official report. In this method, the stress relaxation layer which eases the stress between green Plastic solids is formed between both green Plastic solids by applying the material with which both differ from a heat shrink action extremely. This stress relaxation layer is finely destroyed at the time of burning shrinkage, and stress is eased by this.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although there is also a portion joined without a break by the cementation method which whose thin film containing ceramic powder and an organic binder is pinched between a generation-of-electrical-energy layer and interconnector, and heat-treats this when the interface of a zygote is microscopically observed with an electron microscope etc., it has become clear that many portions which a cementation interface can observe clearly as a break also remain, and the room of an improvement is in a cementation condition.

[0004] In the publication-number 5-No. 54897 official report especially described above, although the generation-of-electrical-energy layer and the separator were joined, this invention person joined the air pole and separator of an independence mold, and had tried to, carry out sequential formation of a solid electrolyte film and the fuel electrode film subsequently to the surface of an air pole. However, even if it made said thin film pinch and sinter between the air pole of an independence mold, and a separator, as too described above, many portions which a cementation interface can observe clearly as a break remained. And although this invention person tried to form a solid electrolyte film by the plasma metal spray method on the air pole of this zygote, the separator and the air pole might exfoliate by the impact in the case of this plasma metal spray. This is also considered to originate in the condition of the above mentioned cementation interface being poor. Moreover, since the defective with low bonding strength was generated, the improvement was needed.

[0005] In the publication-number 6-No. 68885 official report, although the stress relaxation layer was formed between the green Plastic solid of interconnector, and an air pole side distributor's green Plastic solid, this method was inapplicable. It is because it will not have joined if the cementation condition of a separator and an air pole is poor and these both cementation interface is seen microscopically even if it inserts the green sheet of the material with which these differ from a heat shrink action extremely between each green Plastic solid of the air pole of an independence mold, and a separator and makes it really sinter.

[0006] The technical problem of this invention is preventing both exfoliation in the case of sintering, making the

cementation condition of both cementation interface good on the occasion of joining the porous body and precise object of the ceramics, and enabling it to join firmly.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In this invention, on the occasion of manufacturing a laminating sintered compact of a porous body of ceramics, and a precise object of ceramics, it is the layered product of a green Plastic solid of a porous body, and a green Plastic solid of a precise object, and is characterized by manufacturing a laminating sintered compact of a porous body and a precise object by obtaining a layered product which carbon and an organic compound contain as ostomy material in a green Plastic solid of a porous body, and really calcinating this layered product.

[0008] Here, a green Plastic solid of a green Plastic solid of a porous body and a precise object is manufactured separately, the laminating of each green Plastic solid is carried out, a layered product of a green Plastic solid can be obtained, pressing of this layered product can be carried out, a pressing object can be acquired, and this pressing object can really be calcinated.

[0009] Or a layered product can be manufactured at one production process by extrusion molding. In this mode, by supplying continuously a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a porous body, and a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a precise object to one opening Kanenaka, respectively, where a green Plastic solid of a porous body and a green Plastic solid of a precise object are joined mutually, extrusion molding of the layered product is carried out from said mouthpiece. Subsequently, it is characterized by really calcinating this layered product.

[0010] this invention person applied a method indicated by a publication-number 5-No. 54897 official report and publication-number 6-No. 68885 official report, manufactured a layered product on both sides of a jointing material for corrugated fibreboard between a green Plastic solid of a separator, and a green Plastic solid of an electrode, and tried making this layered product *****. However, also by this method, it saw microscopically to an interface too and remarkable poor cementation was seen.

[0011] Then, in a Japanese-Patent-Application-No. 6-No. 148787 specification, once this invention person manufactured a layered product while controlling a coefficient-of-linear-contraction difference of both green Plastic solid within 5%, he did pressing of this layered product, and indicated technology made to ***** a pressing object. It checked that the poor cementation in both interface decreased notably by this.

[0012] this invention person found out that an action of a size when applying heat to a Plastic solid of a porous body after pressing was very important, as a result of advancing research further. That is, to a green Plastic solid of a precise object, a binder is usually added, and a binder and ostomy material are usually added to a green Plastic solid of a porous body. Here, if there are few amounts of ostomy material, since relative density of a porous body will rise and porosity will fall, a function demanded as a porous body will be spoiled. For example, although it is desirable to make that porosity into 20% or more in order to acquire good generating efficiency in the case of an air pole of a solid oxide fuel cell, for that, in a green Plastic solid, ostomy material must be added about 10%.

[0013] Here, when carrying out pressing of the layered product of each green Plastic solid of a precise object and a porous body and making this pressing object really calcinate, in a phase of raising temperature, a binder and ostomy material in each pressurization Plastic solid disperse, and the so-called degreasing process advances. A size of each pressing object changes in this process.

[0014] However, if an amount of ostomy material added in a pressurization Plastic solid of a porous body as mentioned above is made [many], since ostomy material will generally disperse at a degreasing production process, a size of a pressing object contracts. Since ostomy material is not added in a direction of one of these, and a precise object, contraction of such a size is not seen. Consequently, each pressing object of a precise object and a porous body might exfoliate in process of a temperature rise. Furthermore, even if it raised temperature following on next, for example, really calcinated at temperature of 1450 degrees C or more, it discovered that exfoliation between a precise object and a porous body was not canceled too.

[0015] Although this invention person was based on this knowledge and examined especially an action of a size of each pressing object at the time of advance of a degreasing process in details Consequently, by making both an organic compound and carbon contain as ostomy material in a green Plastic solid of a porous body Even if it increased an addition of ostomy material, contraction of a size of a pressing object at the time of a degreasing process was controlled, and it found out approaching an action of a size of a pressing object of a precise object. Consequently, exfoliation did not occur in an interface of a porous body and a precise object, but Ushiro of baking also checked that both were joined firmly, and really reached this invention.

[0016] Furthermore, although this invention person came examination in piles about other manufacture methods A plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a porous body from this process, and a plastic matter which constitutes a

green Plastic solid of a precise object by supplying one opening Kanenaka continuously, respectively Where a green Plastic solid of a porous body and a green Plastic solid of a precise object are joined mutually, extrusion molding of the layered product was carried out from a mouthpiece, and it hit on an idea of subsequently really calcinating this layered product. According to such a manufacture method, a layered product which has various cross-section configurations can be manufactured by changing a configuration of a mouthpiece. As a configuration of such the cross section, circular, an ellipse form, a polygon, and a layered product that has two or more paths can be illustrated, for example. Moreover, a long product (for example, a length of 1000mm or more) can be manufactured now by using especially an ejector system.

[0017] Furthermore, since a cementation interface of a green Plastic solid of a porous body and a green Plastic solid of a precise object does not need a pressurization production process which sticks upwards firmly and was described above in process of extrusion molding according to this method, the number of manufacturing processes can be reduced remarkably. And in a final ceramic layered product, it checked that adhesion reinforcement and an electric conduction property a case where pressing which was described above is used, and more than an EQC were acquired.

[0018] In this mode of this invention, it can be desirable that the cross section of an entrance of a mouthpiece uses a mouthpiece smaller than the cross section of an outlet, and it can stick each aforementioned green Plastic solid still more firmly by outlet side of a mouthpiece by this. Moreover, when the length of an outlet side path of a mouthpiece is set to 1, it is desirable to make the length of an entrance-side path of a mouthpiece or more into two, and being referred to as 3-5 is much more desirable.

[0019] By making a configuration of an entrance of a mouthpiece circular, processing for manufacturing a mouthpiece becomes easy. Moreover, a configuration of an entrance of a mouthpiece is suitably changed so that a plastic matter may tend to advance. A plunger, a vacuum kneading machine, etc. can be used as an extruder style for extruding each plastic matter by opening Kanenaka.

[0020] If a basin system binder is used as a plastic matter, since it is not necessary to perform exhaust air processing like [at the time of using an organic solvent], the part equipment can be simplified and a layered product extruded from a mouthpiece deflection-comes to be hard. In this case, it is much more desirable to make a moisture content into 10 - 20 % of the weight. Moreover, as a basin system binder, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, ethyl cellulose, etc. can be illustrated.

[0021] Moreover, in case the aforementioned layered product is extruded, it has become clear that there is a problem of deflection or a cone in a layered product. Namely, a plastic matter of the relatively harder one has a slow drift velocity in the case of extrusion, and, as for a direction of a soft plastic matter, drift velocity in the case of extrusion tends to become early relatively. A phenomenon of a layered product having carried out deflection deformation toward a direction of a tip of a layered product from a mouthpiece, or curving for a difference of this drift velocity arose. Moreover, a phenomenon in which a location of an interface of each green Plastic solid shifted was also produced by difference of drift velocity of each such plastic matter.

[0022] In order to prevent deflection of a layered product, to extrude a layered product straightly and to make it a location of an interface of each green Plastic solid not shift, it is desirable to set a precise degree of hardness of a plastic matter of the body and its function and a precise degree of hardness of a plastic matter for porous bodies to 10-14, respectively, and it is desirable to make a difference of a degree of hardness of each plastic matter or less into two. With a degree of hardness said here, it measures by specification of a NGK clay hardness meter.

[0023] However, in an actual manufacturing installation and an actual plastic matter, it is difficult to tune such a degree of hardness finely in many cases. Then, on the occasion of supplying continuously a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a porous body, and a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a precise object to one opening Kanenaka, a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a porous body can be extruded toward a mouthpiece from the first extruder style, and a plastic matter which constitutes a green Plastic solid of a precise object can be extruded toward a mouthpiece from the second extruder style. It became possible to adjust mechanically an extrusion rate and extrusion pressure of the first extruder style and the second extruder style, and to prevent deflection of a layered product etc. by this. specifically precise -- precise, when drift velocity from a mouthpiece of a plastic matter of the body and its function is large -- precise by making small an extrusion rate of the second extruder style which extrudes a plastic matter of the body and its function, and making a pressure small -- drift velocity of a plastic matter of the body and its function can be made small.

[0024] This invention is explained further, referring to drawing 1 and 2. Drawing 1 and drawing 2 are graphs which show relation between coefficient of thermal expansion in comparison with the time of a room temperature when raising the temperature, and temperature about a Plastic solid of a porous body which has a specific presentation which is mentioned later, respectively. In the graph Z of drawing 1 , only a binder is added in a green Plastic solid and ostomy material is not

added. For this reason, a size is increasing almost in monotone to 600 degrees C. In Graph E, although 3.0 weight sections addition of the cellulose was carried out when the quality of the material of a green Plastic solid was made into the 100 weight sections, a size of a pressing object is decreasing in a temperature requirement 500 degrees C or more compared with a case of Graph Z.

[0025] In Graph D, although 12.0 weight sections addition of the cellulose was carried out, this orientation is still more remarkable and contraction of a size of a Plastic solid has already begun from nearly 300 degrees C. In Graph C, although 17.0 weight sections addition of the cellulose was carried out, this orientation is much more remarkable and contraction of a Plastic solid has already begun from nearly 100 degrees C. Thus, ostomy material of a fibrous high molecular compound like a cellulose and an organic compound which consists of organic resin like acrylic powder found out that an action which decreases a size of a Plastic solid after pressurization was shown.

[0026] The graph Z in drawing 2 and Graph D are the same as what was shown in drawing 1. The graph G in drawing 2 is the example which carried out 4.0 weight sections addition of the carbon while carrying out 12.0 weight sections addition of the cellulose. In a range which is 500 degrees C - 600 degrees C at which scattering of ostomy material advances, as compared with the graph D whose addition of a cellulose is the 12.0 weight sections, coefficient of thermal expansion of a pressing object is large notably, and contraction by scattering of ostomy material was eased especially in this example. In addition, Graph F is the example which carried out 2 weight sections addition of the carbon while carrying out 14 weight sections addition of the cellulose.

[0027] And in an example of Graph G, as compared with an example of Graph D, the 4.0 weight sections are also increasing, therefore an addition of ostomy material can also decrease relative density of a porous body. Thus, by this invention, if coefficient of thermal expansion of a porous body is brought close to coefficient of thermal expansion of a precise object, exfoliation in an interface of a porous body and a precise object can be prevented, bonding strength can be raised, and, moreover, relative density of a porous body can be decreased to coincidence. In other words, a difference of relative density of a porous body and a precise object can be increased farther than a conventional cementation method, without causing both exfoliation.

[0028] Also making a cellulose and/or carbon, especially a cellulose contain also in a green Plastic solid of a precise object hit on an idea of this invention person. By this, a size thru/or coefficient of thermal expansion at the time of a temperature rise in the direction of a precise object can be decreased a little. Since the heat shrink of the porous body was carried out a little in a green Plastic solid of a porous body when there were more amounts of an organic compound than an amount of carbon, it became that it is easy to make a size of a precise object in agreement with a size of a porous body especially in this case.

[0029]

[Embodiment of the Invention] In this invention, it is desirable to make the difference of the coefficient of thermal expansion at the time of 600 degrees C to the size at the time of the room temperature of the Plastic solid of a porous body and the coefficient of thermal expansion at the time of 600 degrees C to the size at the time of the room temperature of the Plastic solid of a precise object into 1.0% or less in a pressing object or said layered product from a viewpoint of preventing exfoliation with a porous body and a precise object, and considering as 0.5% or less is much more desirable. However, in 0.1% or less of field, a difference was hardly looked at for this difference by the reinforcement and the yield of a zygote.

[0030] Moreover, in this invention, it found out that the reinforcement and the yield of a zygote improved further in the mode which carries out pressing of the layered product of each green Plastic solid by making contraction of the size of the layered product after this pressing into 3% or more. For this purpose, it is desirable to add the cellulose and/or carbon of an amount a little also to the green Plastic solid of a precise object. As for the addition of these ostomy material, considering as 2% or less is desirable.

[0031] Moreover, in this invention, the relative density of a precise object is 90% or more, and a final laminating sintered compact can be manufactured by the high yield about the combination whose relative density of said porous body is 80% or less. The relative density of a precise object is a maximum of 100%. Moreover, as for the relative density of a porous body, it is desirable to usually consider as 40% or more from a viewpoint of the reinforcement.

[0032] Moreover, especially this invention is effective about the zygote whose difference of the relative density of a porous body and the relative density of a precise object is 20% or more.

[0033] The green Plastic solid of a porous body has the desirable Plastic solid which fabricated the mixture which mixed an organic binder, ostomy material, and water in the main raw material of a porous body. As this organic binder, polymethyl acrylate, a nitrocellulose, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, ethyl cellulose, starch, a wax, acrylic-acid polymer, methacrylic-acid polymer, etc. can be illustrated. When weight of this main raw material is made into the 100

weight sections, as for total with the content rate of an organic compound, and the content rate of carbon, it can be desirable to carry out to more than 10 weight sections, and it can decrease the relative density of a porous body notably by this. Moreover, when weight of the main raw material is made into the 100 weight sections, as for the addition of an organic binder, it is desirable to consider as 0.5 - 5 weight section.

[0034] The green Plastic solid of a precise object has the desirable Plastic solid which fabricated the mixture which mixed an organic binder and water in the main raw material of a precise object. The above-mentioned thing can be used as this organic binder. When weight of this main raw material is made into the 100 weight sections, as for the addition of an organic binder, it is desirable to consider as 0.5 - 5 weight section. Moreover, as mentioned above, when adding a cellulose and/or carbon in the green Plastic solid of a precise object, as for these content rates, it is desirable to carry out to below 2 weight sections.

[0035] In the laminating sintered compact of this invention, the cementation condition of the interface of a porous body and a precise object becomes good especially. Therefore, this invention can be especially used suitably to the laminating sintered compact of a conductive porous body and a precise object. Although especially the use of this conductive material is not limited, in a suitable mode, a porous body is the electrode of a solid oxide fuel cell, and a precise object is the separator of a solid oxide fuel cell.

[0036] Although the electrode which should be united with a separator in this invention includes the both sides of an air pole and a fuel electrode, the air pole is much more more suitable for it. And it is especially suitable to join the air pole and separator of an independence mold (self-support mold). It is because the direction of the air pole of an independence mold and a separator has large thickness, and reinforcement is large, so it is easy to deal with it on the occasion of fabricating the layered product of an air pole and each green Plastic solid of a separator.

[0037] As for the material of a separator, it is desirable that it is a perovskite mold multiple oxide containing a lanthanum, and it is still more desirable that it is lanthanum chromite. It is because it has thermal resistance, oxidation resistance, and reducibility-proof. Moreover, it is desirable that it is a perovskite mold multiple oxide containing a lanthanum, as for the material of an air pole, it is still more desirable that they are a lanthanum comics night or lanthanum KOBARU tightness, and its lanthanum comics night is much more desirable. Lanthanum chromite and a lanthanum comics night may dope strontium, calcium, chromium (in the case of a lanthanum comics night), cobalt, iron, nickel, aluminum, etc.

[0038] Here, in the mode which carries out pressing of the layered product, it is desirable to apply or print a jointing material for corrugated fibreboard between each green Plastic solid. In this case, when the jointing material for corrugated fibreboard of a separator and an air pole contains at least one side of the material of a separator, and the material of an electrode, it much more becomes easy to join both. Especially, the material of an air pole is a perovskite mold multiple oxide containing a lanthanum, and since the presentation of the lanthanum chromite component in a jointing material for corrugated fibreboard will be in a chromium condition of defect since the chromium component in lanthanum chromite is spread in the air pole and it becomes easy to sinter a jointing material for corrugated fibreboard when the jointing material for corrugated fibreboard contains lanthanum chromite, especially bonding strength improves. However, in this case, in order to advance diffusion of chromium, it is required to sinter at the temperature of 1450 degrees C or more.

[0039] Although a degreasing production process can also be made different from a baking production process, it is desirable to perform degreasing of said pressing object or a layered product in process of the temperature rise at the time of baking. In the above-mentioned pressing object or above-mentioned layered product for solid oxide fuel cells, burning temperature is usually made into 1300 degrees C - 1700 degrees C.

[0040] The above jointing materials for corrugated fibreboard have the desirable paste which mixed and produced an organic binder and water in the main raw material of cementation. An organic solvent may be used instead of water. As an organic binder, polymethyl acrylate, a nitrocellulose, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, ethyl cellulose, a wax, acrylic-acid polymer, methacrylic-acid polymer, etc. can be illustrated.

[0041] In the mode which carries out pressing of the layered product, it is desirable to dry a layered product in advance of other pressing. when pressing of the layered product is carried out by carrying out this desiccation production process, in order that a jointing material for corrugated fibreboard may carry out until eburnation almost like both the pressing object, contraction of the jointing material for corrugated fibreboard at the time of baking becomes almost equal to contraction of both the pressing object, and the condition of the cementation interface after baking becomes very good. However, in this desiccation production process, it is easy to produce curvature in the green Plastic solid of a porous body, and easy to produce exfoliation between green Plastic solids owing to this curvature. However, in a desiccation production process, the curvature of the green Plastic solid of a porous body can be controlled by drying pressurizing especially a layered product.

[0042] Especially when this invention person discovered, in this desiccation production process, especially the thing for

which a layered product is pressurized is desirable by hanging an annular elastic member in accordance with the peripheral surface of a layered product. It is because a pressure can be applied almost isotropic from the perimeter side of a layered product by the annular elastic member even when a gap, irregularity, etc. of a size exist in the configuration of the peripheral face of each green Plastic solid. By this, a layered product with still low reinforcement can prevent deformation and damaging with impossible welding pressure.

[0043] The pressure at the time of carrying out pressing of the layered product is the viewpoint of raising the adhesion of each green Plastic solid of a layered product to 100 kgf/cm². The above and also 500 kgf/cm² Considering as the above is desirable and the maximums of welding pressure are 10 tf/cm² practical. It can consider as the following. As the pressing method, it is desirable to adopt the 1 shaft pressing method and the cold isostatic press method.

[0044] However, when the centrum is prepared in the layered product, it is desirable to cover all the surfaces containing the centrum of a layered product with a spring material, and to carry out pressing of this layered product by the cold isostatic press method (CIP law) subsequently.

[0045] That is, when the centrum was formed in the layered product, there was a new problem. Each of each green Plastic solids which constitutes a layered product was possible also for applying big welding pressure by the 1 shaft pressing method, when monotonous, but when the centrum was formed in the layered product and welding pressure became large, the layered product broke toward the direction of a centrum.

[0046] all the surfaces that this invention person supplies a layered product in a liquefied latex, makes a liquefied latex adhere not only to the outside surface of a layered product but to the inside exposed to the centrum, and subsequently makes dry a layered product in order to solve this problem, and contain this centrum -- a spring material -- covering -- this layered product -- CIP -- pressing was carried out by law. Consequently, 500 kgf/cm² Even if it applied the above big pressure, a layered product could not break, but moreover the adhesion between a precise object and a porous body could fully be raised, and it succeeded in joining both interface without a break in ***** as a result.

[0047] Hereafter, the example which applied this invention is explained mainly about cementation to the air pole of a solid oxide fuel cell, and a separator. Drawing 3 (a) is the plan showing green Plastic solid 1 of the separator manufactured by this example, and drawing 3 (b) is the front view showing green Plastic solid 4 of an air pole. Green Plastic solid 1 is seen for example, on a plane target, and is a rectangle. Along the long side, square pole-like periphery septum 1a is formed in parallel mutually two trains, and septum 1b of two trains is prepared among these. The groove oxidation gas passageway 2 is formed among Septa 1b and 1b between periphery septum 1a and septum 1b, respectively. Green Plastic solid 4 of an air pole is an abbreviation plate configuration, and if it sees superficially, it is carrying out the almost same configuration as green Plastic solid 4.

[0048] Drawing 4 (a) is the front view showing the layered product 5 of green Plastic solid 1 of a separator, and green Plastic solid 4 of an air pole, drawing 4 (b) is the side elevation showing a layered product 5, and drawing 5 is the front view showing the condition of having formed the elastic covering films 7A and 7B in all the surfaces of a layered product 5.

[0049] As shown in drawing 4 (a), the laminating of green Plastic solids 1 and 4 is carried out, and a layered product 5 is obtained. Under the present circumstances, a jointing material for corrugated fibreboard 3 is applied to the top sides 1e and 1f of each septa 1a and 1b of green Plastic solid 1, respectively, on a jointing material for corrugated fibreboard 3, green Plastic solid 4 of an air pole is installed, and bottom side 4c of green Plastic solid 4 is contacted.

[0050] In a layered product 5, it fills up with the jointing material for corrugated fibreboard 3 between bottom side 4c of green Plastic solid 4, and the top sides 1e and 1f of Septa 1a and 1b, and side 4b of green Plastic solid 4 and side 1c of green Plastic solid 1 are continuing so that there may be almost no level difference. Consequently, edge 2a of the oxidation gas passageway 2 of a square pole configuration and 2b (refer to drawing 3 (a)) are wide opened toward 1d side of end faces of green Plastic solid 1.

[0051] And as shown in drawing 4 (b), the annular elastic body (for example, rubber) 6 is hung in the predetermined number (it sets to this example and is three), and the direction of the side of a layered product 5. This elastic body 6 is contacted on top side 4a of green Plastic solid 4, side 4b, side 1c of green Plastic solid 1, and its base, and the whole layered product 5 is elastically pressed by this. A layered product 5 is enough dried in this condition. This desiccation is carried out by heating a layered product 5 at the temperature of 100 degrees C or less, and/or ventilating.

[0052] Subsequently, put in this layered product 5 into spring materials, such as a liquefied latex, a liquefied latex etc. is made to adhere, and, subsequently it dries. Thereby, as shown in drawing 5, elastic coat 7B is formed in the surface which elastic coat 7A is formed in the whole outside surface of a layered product 5, and faces the centrum 2 of a layered product 5.

[0053] Subsequently, the zygote 10 shown in drawing 6 is manufactured by carrying out pressing of this layered product

by the cold isostatic press method, manufacturing a pressing object, and calcinating this pressing object. This burning temperature is chosen according to the class of ceramic material.

[0054] In the zygote 10 of drawing 6, bottom side 9c of an air pole 9 and the top sides 8e and 8f of the septa 8a and 8b of a separator 8 are joined, side 9b of an air pole 9 and side 8c of a separator 8 are continuing without a level difference, and the edge of the oxidation gas passageway 15 of a square pole configuration is opened wide at 8d side of end faces of a separator 8.

[0055] Subsequently, as shown in drawing 7, the solid electrolyte film 11 of the substantia compacta is formed on a zygote 10. Under the present circumstances, main part partial 11a of the solid electrolyte film 11 is formed on top side 9a of an air pole 9. Extension section 11b is formed in the both sides of this main part partial 11a, and it is a wrap by extension section 11b about the upper part of side 9b of an air pole 9, and side 8c of a separator 8. Consequently, the airtightness of the oxidation gas passageway 15 is held except for the portion of that opening. The fuel electrode film 12 is formed on the solid electrolyte film 11, and the cell of a solid oxide fuel cell is obtained.

[0056] As a material of a solid electrolyte film, although yttria stabilized zirconia or yttria partially stabilized zirconia is desirable, other materials can also be used. As a material of a fuel electrode, a nickel and nickel - zirconia cermet is desirable.

[0057] Drawing 8 - drawing 12 are the mimetic diagrams for illustrating the mode which carries out extrusion molding of said layered product to one. In this suitable mode, as shown in drawing 8, the cylindrical shape-like plastic matter 37 is used. the shape of plastic matter 37a for cross-section hemicycle-like porous bodies and a cross-section hemicycle of a plastic matter 37 is precise -- it consists of plastic matter 37b of the body and its function. The shaft 14 of a plunger 13 is moved in the direction of an arrow head 41, and this plastic matter 37 is extruded to a mouthpiece 17 like an arrow head 42. A mouthpiece 17 consists of entrance partial 17a and outlet partial 17b, and the cross section of a path is large rather than the direction whose direction of entrance path 17c is 17d of outlet paths. The layered product 18 of a plate configuration is manufactured by carrying out extrusion molding of the plastic matter like an arrow head 43. The layered product 18 consists of green Plastic solid 19 of a porous body, and green Plastic solid 20 of a precise object.

[0058] Here, the layered product which has various cross-section configurations can be manufactured by changing the gestalt of the path of the outlet portion of a mouthpiece. For example, in order to manufacture the layered product 26 of a configuration as shown in drawing 10 (a), the extrusion-molding mold shown in drawing 9 (a) and (b) can be used. The mouthpiece 24 is equipped with entrance partial 24a and outlet partial 24b, its cross section of entrance path 24c is circular, and the cross section of 24d of outlet paths is an abbreviation rectangle. The hole formation member 25 of the predetermined number is formed in 24d of outlet paths. This mouthpiece 24 is attached in the shaping drum 22 with the circular cross section, and the aforementioned plastic matter 37 is held in the path 23 of this shaping drum 22.

[0059] The shaft 14 of a plunger 13 is moved toward the direction of a mouthpiece, and a plastic matter 37 is extruded to a mouthpiece 24. It was made for each hole formation member 25 to be located in a border area with plastic matters 37a and 37b in this example. By this, the layered product 26 of the configuration shown in drawing 10 (a) can be obtained.

[0060] In this layered product 26, green Plastic solid 28 of a porous body (for example, air pole of a self-support mold) and green Plastic solid 27 of a precise object (for example, separator) have stuck mutually. Green Plastic solid 28 is a plate configuration. Green Plastic solid 27 is seen for example, on a plane target, it is a rectangle, and along the long side, square pole-like periphery septum 27a is formed in parallel mutually two trains, and septum 27b of for example, two trains is prepared between periphery peripheral wall 27a. The groove oxidation gas passageway 15 is formed among Septa 27b and 27b between periphery septum 27a and septum 27b, respectively.

[0061] The top sides 27e and 27f of each septa 27a and 27b of green Plastic solid 27 have stuck to bottom side 28a of green Plastic solid 28. Side 27c of green Plastic solid 27 and side 28b of green Plastic solid 28 are continuing so that there may be almost no level difference.

[0062] By calcinating this layered product, the laminating sintered compact 29 as shown in drawing 10 (b) can be manufactured. In the laminating sintered compact 29, bottom side 31c of an air pole 31 and the top sides 30e and 30f of the septa 30a and 30b of a separator 30 are joined firmly mutually, side 31b of an air pole 31 and side 30c of a separator 30 are continuing without a level difference, and the edge of the oxidation gas passageway 15 of a square pole configuration is opened wide at 30d side of end faces of a separator 30.

[0063] The solid electrolyte film 11 of the substantia compacta is formed on this laminating sintered compact 29. Main part partial 11a of the solid electrolyte film 11 is formed on top side 31a of an air pole 31. Extension section 11b is formed in the both sides of main part partial 11a, respectively, and the upper part of side 31b of an air pole 31 and side 30c of a separator 30 is covered with each extension section 11b. Consequently, the airtightness of the oxidation gas passageway 15 is held except for the portion of that opening. The fuel electrode film 12 is formed on the solid electrolyte film 11.

[0064] In the mode of drawing 11, green Plastic solid 32A of a porous body and green Plastic solid 32B of a precise object are used. The configuration of each green Plastic solid is made into the shape for example, of a cylindrical shape. Shaft 14 of plunger 13A A is moved in the direction of arrow head 41A, and plastic matter 32A is extruded to a mouthpiece 33 like arrow head 42A. It can come, simultaneously shaft 14 of plunger 13B B is moved in the direction of arrow head 41B, and plastic matter 32B is extruded to a mouthpiece 33 like arrow head 42B. A mouthpiece 33 consists of entrance partial 33a and outlet partial 33b. In entrance partial 33a, two entrance paths 34A and 34B are formed, and the septum 35 is formed among both. The cross section of each entrance path is circular respectively. The cross section of 33d of outlet paths in outlet partial 33b is a rectangle.

[0065] The layered product 18 of a plate configuration is manufactured by carrying out extrusion molding of the plastic matter like an arrow head 43. The layered product 18 consists of green Plastic solid 19 of a porous body, and green Plastic solid 20 of a precise object. In addition, 21 is an interface. In this operation gestalt, each extrusion rate and pressure of first plunger 13A and second plunger 13B are adjusted so that the deflection of a layered product 18 may not occur.

[0066] Also in the equipment of drawing 11, the layered product which has various cross-section configurations can be manufactured by changing the gestalt of the path of the outlet portion of a mouthpiece too. For example, in order to manufacture the above layered products 26, the extrusion-molding mold shown in drawing 12 can be used. The mouthpiece 36 is equipped with entrance partial 36a and outlet partial 36b. Into entrance partial 36a, two entrance paths 34A and 34B are formed, and each entrance path is isolated by the septum 35. The cross section of each entrance path is circular, and the cross section of 36d of outlet paths is an abbreviation rectangle. The hole formation member 37 of the predetermined number is formed in 36d of outlet paths.

[0067] The shaping drums 22A and 22B of a pair with the circular cross section are attached in this mouthpiece 36, and each plastic matters 32A and 32B are held in the paths 23A and 23B of each shaping drum. Each shafts 14A and 14B of each plungers 13A and 13B are moved toward the direction of a mouthpiece, and plastic matters 32A and 32B are extruded to a mouthpiece 36. Each plastic matters 32A and 32B are introduced into each entrance path 34A and 34B, respectively.

[0068]

[Example] Hereafter, a still more concrete experimental result is described.

[Addition of the ostomy material to the green Plastic solid of an air pole, and the action of a size]

(Experiment 1-1) The lanthanum comics night powder 100 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers and the methyl cellulose 3 weight section were mixed, this mixture was held in the kneading machine, and the water 14 weight section was added and kneaded. In this way, the obtained kneading object was fed into the vacuum kneading machine, and green Plastic solid 4 as shown in drawing 3 (b) was acquired. The size of this green Plastic solid was made into 3mm in 30mm long, 30mm wide, and thickness. this green Plastic solid -- constant temperature -- it was made to dry by the constant humidity inside of a plane The vacuum packing of this green Plastic solid is carried out, and it is 7 tf/cm². It fabricated by the cold isostatic press method with compacting pressure, and the pressing object was acquired.

[0069] The temperature of the pressing object for these criteria was raised at 40 degrees C/hour in speed from a room temperature to 600 degrees C, and the coefficient of thermal expansion in comparison with the size at the time of a room temperature in the meantime was measured. This result is shown in the graph Z of drawing 1. The size of this pressing object was rising almost in monotone from the room temperature.

[0070] (Experiment 1-2) In the experiment 1-1, the cellulose of the 3.0 weight sections was added in the above-mentioned mixture, and the same experiment as the above was conducted. This result is shown in the graph E of drawing 1. The directions of Graph E are decreasing in number [coefficient of thermal expansion] especially in the temperature requirement 500 degrees C or more.

[0071] (Experiment 1-3) In the experiment 1-1, the cellulose of the 12.0 weight sections was added in the above-mentioned mixture, and the same experiment as the above was conducted. This result is shown in the graph D of drawing 1. From nearly about 300 degrees C, coefficient of thermal expansion had already changed to negative.

[0072] (Experiment 1-4) In the experiment 1-1, the cellulose of the 17.0 weight sections was added in the above-mentioned mixture, and the same experiment as the above was conducted. This result is shown in the graph C of drawing 1. From nearly about 100 degrees C, coefficient of thermal expansion has already changed to negative, and the remarkable heat shrink was shown.

[0073] (Experiment 1-5, 1-6) In the experiment 1-1, the cellulose of the 12.0 weight sections and the carbon powder of the 4.0 weight sections were added in the above-mentioned mixture, and the same experiment as the above was conducted. This result is shown in the graph G of drawing 2. Moreover, when the cellulose of the 14.0 weight sections and the carbon

powder of the 2.0 weight sections are added, the result of an about is shown in Graph F. Especially, the direction of Graph G has a large coefficient of thermal expansion compared with Graph D, and it attracts attention at nearly 600 degrees C that coefficient of thermal expansion has changed to the especially positive value in a temperature requirement 450 degrees C or more.

[0074] [Cementation experiment with green Plastic solid 1 of a separator, and green Plastic solid 4 of an air pole] The lanthanum comics night powder 100 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers, the methyl cellulose 3 weight section, and the carbon 17 weight section were mixed, this mixture was held in the kneading machine, and the water 14 weight section was added and kneaded. In this way, the obtained kneading object was fed into the vacuum kneading machine, and green Plastic solid 4 shown in drawing 3 (b) was acquired. The size of this green Plastic solid was made into 3mm in 70mm long, 30mm wide, and thickness. this green Plastic solid -- constant temperature -- it was made to dry by the constant humidity inside of a plane, and the sample number A shown in a table 1 was obtained. Each sample of sample-number B-H shown in a table 1 was created like this.

[0075] Moreover, the lanthanum chromite powder 100 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers and the methyl cellulose 3 weight section were mixed, this mixture was held in the kneading machine, and the water 14 weight section was added and kneaded. In this way, the obtained kneading object was fed into the vacuum kneading machine, the plastic matter for knockouts was manufactured, this was supplied to the extrusion-molding machine, and green Plastic solid 1 shown in drawing 3 (a) was acquired. The size of green Plastic solid 1 was made into 6mm in 70mm long, 30mm wide, and thickness. this green Plastic solid -- constant temperature -- it was made to dry by the constant humidity inside of a plane, and the sample number I shown in a table 1 was obtained. The sample of a sample number J was created like this.

[0076] The vacuum packing of each green Plastic solids 1 or 4 is carried out, and it is 7 tf/cm². It fabricated by the cold isostatic press method with compacting pressure. From this pressing object, the sample of 5mm long, 5mm wide, and the shape of a rod with a length of 50mm was started, and the coefficient of thermal expansion in 600 degrees C was measured. This result is shown in a table 1.

[0077]

[A table 1]

試料 番号	ランタン マンガナ イト	ランタン クロマイ ト	メチルセ ルローズ	カーボン	セルローズ	600℃での 熱膨張率 (%)
A	100	0	3	17	0	3.97
B	100	0	3	3	0	0.55
C	100	0	3	0	17	-0.55
D	100	0	3	0	12	-0.19
E	100	0	3	0	3	0.33
F	100	0	3	2	14	-0.19
G	100	0	3	4	12	0.08
H	100	0	3	8	8	1.45
I	0	100	3	0	0	0.56
J	0	100	3	0	1	0.21

[0078] The aforementioned lanthanum comics night powder 50 weight section, the aforementioned lanthanum chromite powder 50 weight section, and the methyl cellulose 1 weight section were mixed, and this mixture was put in in the mortar, and it stirred, adding water, and the paste-like jointing material for corrugated fibreboard 3 was manufactured. Each plane of composition with each green Plastic solids 1 and 4 was ground with the sandpaper, the jointing material for corrugated fibreboard 3 was applied to this polished surface, it dried at 100 degrees C, and both were made to unify. Under the present circumstances, rubber was used as an annular elastic body 6. This layered product 5 is repeated to a liquefied latex 3 times, and immerses and carries out a vacuum packing to it, and it is 7 tf/cm². It pressurized by the cold isostatic press method by the pressure.

[0079] However, as green Plastic solid 4 of an air pole, and green Plastic solid 1 of a separator, the green Plastic solid of each combination shown in a table 2, respectively was adopted. By this, the pressing object of each cementation experimental run number shown in a table 2 was manufactured the ten whole pieces about each number, respectively. Moreover, a difference with a coefficient of thermal expansion of 600 degrees C [of each pressing object] is shown in a

table 2. .

[0080] About each cementation experimental run number, five pieces were installed in the electric furnace, respectively, and the temperature was raised to 600 degrees C with the climbing speed of 40 degrees C/hour. And each pressing object was cooled to the room temperature, and the condition of the interface of each Plastic solid was observed. And although exfoliation was not looked at by this interface, the rate was shown in a table 2 as "a yield of a degreasing object."

[0081] Moreover, five pieces were installed in the electric furnace, respectively, and the temperature was raised to 1600 degrees C with the climbing speed of 40 degrees C/hour, and it held at 1600 degrees C for 3 hours, and, subsequently was made to cool to a room temperature at 100 degrees C/hour in speed about each cementation experimental run number. And the condition of the interface of each baking object was observed. Although exfoliation was not looked at by this interface, the rate was shown in a table 2 as "a yield of a baking object."

[0082] Moreover, the result (average) which shows it in a table 2 when the electrical conductivity of each zygote obtained in this way is measured at 1000 degrees C among air was obtained. Moreover, each of these zygotes were cut down along the plane of composition, and each relative density of an air pole and a separator was measured.

[0083]

[A table 2]

接合 実験 番号	空気極の グリーン 成形体	セパレー タの 成形体	600℃ での熱膨 張率差 (%)	脱脂体の 歩留り (%)	焼成体の 歩留り (%)	電気伝導度 mΩ・cm ²	空気極の 相対密度 (%)	セパレータ の相対密度 %
1	A	I	3.41	0	0	—	76	97
2	B	I	0.01	100	100	25	86	97
3	C	I	1.11	60	40	82	75	97
4	D	I	0.75	80	60	45	77	97
5	E	I	0.23	100	100	25	85	97
6	F	I	0.75	100	100	31	72	97
7	G	I	0.48	100	100	28	71	97
8	H	I	0.89	100	80	45	74	97
9	F	J	0.40	100	100	30	72	94
10	G	J	0.13	100	100	25	71	94
11	H	J	1.24	80	60	58	74	94

[0084] The cementation experimental run numbers 6, 7, 8, 9, 10, and 11 are the things of this invention within the limits. In the cementation experimental run number 1, the coefficient of thermal expansion in 600 degrees C was as large as 3.41%, and the yield of a degreasing object was 0%. This is because the coefficient of thermal expansion became large by having added only carbon in green Plastic solid 4. In the cementation experimental run number 2, the addition of the carbon to the inside of green Plastic solid 4 is reduced in 3 weight sections, and the 600-degree C coefficient-of-thermal-expansion difference with green Plastic solids 1 and 4 was made [whether it is small and] into 0.01% by this. Although it stopped producing exfoliation of a zygote by this instead, relative density of an air pole cannot become 86%, either, and porosity high enough cannot be obtained.

[0085] In the cementation experimental run number 3, although 17 weight sections addition of the cellulose was carried out, the 600-degree C coefficient-of-thermal-expansion difference is over 1%, and the yield of a degreasing object and a baking object fell notably. The cementation experimental run number 4 of the yield of a baking object is inadequate too, although the addition of a cellulose is reduced to 12%. Although the addition of a cellulose was decreased to 3 weight sections and it stopped generating exfoliation of a zygote as a result in the cementation experimental run number 5, the relative density of an air pole has risen even to 85%.

[0086] In zygotes 6, 7, and 8, it succeeded in decreasing the relative density of an air pole to less than 80%, preventing exfoliation of a zygote by adding the both sides of carbon and a cellulose as ostomy material in green Plastic solid 4 of an air pole. The same result was obtained also in the cementation experimental run numbers 9, 10, and 11.

[0087] [Cementation experiment with green Plastic solid 1 of a separator, and green Plastic solid 4 of an air pole] The

lanthanum comics night powder 100 weight section with a mean particle diameter of 7 micrometers, the polyvinyl alcohol 4 weight section, the carbon powder 5 weight section, the cellulose powder 15 weight section, and the water 21 weight section were kneaded within the kneading machine. In this way, the obtained kneading object was fed into the vacuum kneading machine, the plastic matter for knockouts with a diameter [of 50mm] and a length of 300mm was manufactured, extrusion molding of this was carried out, and green Plastic solid 4 was acquired. The size of this green Plastic solid was made into 3mm in 70mm long, 30mm wide, and thickness. this green Plastic solid -- constant temperature -- it was made to dry by the constant humidity inside of a plane, and green Plastic solid K shown in a table 3 was acquired.

[0088] The lanthanum chromite powder 100 weight section with a mean particle diameter of 2 micrometers and the polyvinyl alcohol 4 weight section were mixed, this mixture was held in the kneading machine, and the water 14 weight section was added and kneaded. This kneading object was fed into the vacuum kneading machine, the plastic matter for knockouts was manufactured, this was supplied to the extrusion-molding machine, and green Plastic solid 1 was acquired. The size of green Plastic solid 1 was made into 6mm in 70mm long, 30mm wide, and thickness. this green Plastic solid -- constant temperature -- it was made to dry by the constant humidity inside of a plane, and green Plastic solid L shown in a table 3 was acquired. Like this, 0.5 weight section addition of the cellulose powder was carried out at said mixture, and green Plastic solid M was acquired. Furthermore, like this, 1.0 weight section addition of the cellulose powder was carried out at said mixture, and green Plastic solid N was acquired.

[0089] About each green Plastic solid, it is 5 tf/cm². Contraction when carrying out a cold isostatic press by the pressure was measured, and it was shown in a table 3. Namely, since 20 weight sections content of carbon and the cellulose is carried out in total, the contraction of green Plastic solid K is as high as 9.4%. Since green Plastic solid L did not contain ostomy material, 3.8% of contraction is shown, and when contraction rose to 5.1% and added the cellulose powder of the 1.0 weight section in Plastic solid N, contraction rose to 6.6% by having added the cellulose powder of the 0.5 weight section in Plastic solid M.

[0090] The above-mentioned paste was used as a jointing material for corrugated fibreboard 3, these each green Plastic solid and jointing materials for corrugated fibreboard were used, and each cementation experiments 21-24 shown in a table 3 were conducted. It is made to contract in the cementation experimental run numbers 21, 22, and 23 to the degree which has pressurized green Plastic solid K beforehand first, and is this Plastic solid 5 tf/cm² It was made for contraction when carrying out a cold isostatic press by the pressure to become about 3.8%. Thus, if contraction of each green Plastic solid is not beforehand adjusted when CIP(ing) a layered product, curvature will occur on the pressing object after CIP.

[0091] Thus, as a jointing material for corrugated fibreboard 3 is made to intervene among green Plastic solid K and each green Plastic solids L, M, and N which preformed and it described above, they are 5 tf/cm². Cold isostatic press shaping was carried out by the pressure. The pressing object was manufactured the ten whole pieces about each example. About these samples, as described above, the yield of a 600-degree C coefficient-of-thermal-expansion difference and a degreasing object, the yield of a baking object, the relative density of an air pole, and the relative density of a separator are measured, respectively, and a result is shown in a table 3.

[0092] Moreover, it sets to the cementation experimental run number 24, and they are green Plastic solids K and L separately, respectively 5 tf/cm² CIP shaping was carried out by the pressure. Carry out the laminating of each pressing object next, a jointing material for corrugated fibreboard 3 is made to intervene among both, and it is 5 tf/cm². CIP shaping was carried out by the pressure. These ten pressing objects were manufactured. About this layered product, the above mentioned measurement was performed and that result was shown in a table 3.

[0093]

[A table 3]

接合実験番号	2 1	2 2	2 3	2 4
空気極のグリーン成形体 4	K	K	K	K
セパレータのグリーン成形体 1	L	M	N	L
C I P 時の成形体 4 の収縮率 %	9. 4	9. 4	9. 4	9. 4
C I P 時の成形体 1 の収縮率 %	3. 8	5. 1	6. 6	6. 6
C I P 時の積層体の収縮率 %	3. 8	5. 1	6. 6	0. 0
6 0 0℃での熱膨張率差 (%)	0. 3 5	0. 2 0	0. 0 5	0. 3 5
脱脂体の歩留り (%)	8 0	1 0 0	1 0 0	2 0
焼成体の歩留り (%)	8 0	1 0 0	1 0 0	0
空気極の相対密度 (%)	6 4	6 5	6 5	6 3
セパレータの相対密度 (%)	9 5	9 4	9 3	9 5

[0094] In the cementation experimental run number 21 in this invention, although the 600-degree C coefficient-of-thermal-expansion difference of each green Plastic solid was 0.35%, the yield of a degreasing object and the yield of a baking object were 80%. However, the relative density of an air pole is 64%, the relative density of a separator is 95% and both difference has reached to 30% or more. In the cementation experimental run number 22, by adding the cellulose of an amount a little to green Plastic solid M of a separator, the contraction was raised to 5.1% and contraction of the layered product at the time of CIP was able to be made 5.1% by this. By this, the yield of a degreasing object and the yield of a baking object improved greatly. Moreover, contraction of the layered product at the time of this cold isostatic press is controllable also by fluctuating both ostomy material with the relative density made into both purpose.

[0095] In the cementation experimental run number 23 in this invention, the yield of a degreasing object and the yield of a baking object improved greatly further. In the phase which carries out CIP shaping of the layered product in the cementation experimental run number 24 besides this invention, a layered product does not contract any longer. Thus, unless it shrinks a layered product in the phase of CIP shaping, each Plastic solid is unjoinable.

[0096] [Example of an experiment about the mode which carries out extrusion molding of the layered product to one] La_{0.80}calcium_{0.20}Mn_{0.95}Co_{0.05}O₃ with a mean particle diameter of 3.8 micrometers A methyl cel roll, a cellulose, and carbon were mixed in the powder 100 weight section. The mixed rate of each component is shown in a table 4 (the mixed rate of each component is shown per weight section.). Using the kneading machine, the water 30 weight section was added to the aforementioned mixture, it kneaded for 1 hour, and the kneading object was obtained. This kneading object was fabricated using the vacuum kneading machine, and plastic matter 37a was manufactured. The cross section of this plastic matter had the shape of a hemicycle with a diameter of 50mm, and length was 100mm. The sample number of each plastic matter was set to P, Q, and R.

[0097] On the other hand, it is La_{0.80}calcium_{0.20}Cr_{0.96}Co_{0.04}O₃ with a mean particle diameter of 4 micrometers. The methyl cellulose 3.5 weight section was mixed in the powder 100 weight section. Using the kneading machine, the water 14 weight section was added to said mixture, it kneaded for 1 hour, and the kneading object was obtained. This kneading object was fabricated using the vacuum kneading machine, and plastic matter 37b was manufactured. The cross section of this plastic matter had the shape of a hemicycle with a diameter of 50mm, and length was 100mm. This sample number was set to S. Moreover, in the above, in addition to the methyl cellulose 3.5 weight section, the cellulose 1 weight section was added further, the plastic matter was manufactured, and this sample number was set to T.

[0098] The mouthpiece shown in drawing 9 (a) and (b) was used, and each layered product was manufactured using each aforementioned plastic matter. However, the bore of a cylinder was made into the diameter of 52mm, and the cross-section size of the outlet of a mouthpiece was set to 30mmx8mm. drawing 9 (a) -- being shown -- making -- extrusion molding -- carrying out -- a layered product with a length of 500mm -- creating -- this layered product -- constant temperature -- it put into the constant humidity chamber and dried.

[0099] The size 2mmx2mmx50mm square bar was cut down from each class of this dried sample, respectively, the coefficient of thermal expansion in room temperature -600 degree C was measured about each sample, respectively, and this result was shown in a table 4. Moreover, the size 20mmx20mmx2mm corner guard was started from each class of the

aforementioned dried sample, respectively, and each sample was set in the electric furnace, respectively, and temperature was raised to 1600 degrees C at 40 degrees C/hour in speed, and it held at 1600 degrees C for 4 hours. Then, it cooled to the room temperature at 100 degrees C/hour in speed. The burning shrinkage (%) and the porosity (%) of a size of a sample by this baking production process were measured, and these results were shown in a table 4.

[0100]

[A table 4]

試料 番号	ランタン マンガナ イト	ランタン クロマイ ト	メチル セルロース	カーボン	セルロース	600℃で の熱膨張率 (%)	焼成収縮率 (%)	気孔率 (%)
P	100	0	4	1.5	7	-0.06	17.5	19
Q	100	0	4	3	13	-0.80	18.0	23
R	100	0	4	0	16	-3.01	17.8	24
S	0	100	3.5	0	0	0.58	18.6	0.8
T	0	100	3.5	0	1	0.30	19.3	0.6

[0101] In each layered product, the combination of each plastic matter was changed, as shown in a table 5. About each layered product, a difference with a coefficient of thermal expansion of 600 degrees C [of each green Plastic solid] is shown in a table 5. Moreover, in each layered product, the difference of the burning shrinkage of each green Plastic solid is shown in a table 5. Each layered product after desiccation was installed in the electric furnace, temperature was raised to 600 degrees C at 40 degrees C/hour in speed, and it cooled to the room temperature at 100 degrees C/hour in speed. And exfoliation of an interface and the existence of poor cementation were observed about the degreasing object of each layered product. What a defect was not regarded as by the interface was considered as success, the yield of a degreasing production process was measured, and it was shown in a table 5.

[0102] Moreover, each layered product after desiccation was installed in the electric furnace, temperature was raised to 1600 degrees C at 40 degrees C/hour in speed, and it held at 1600 degrees C for 4 hours, and cooled to the room temperature at 100 degrees C/hour in speed. And exfoliation of an interface and the existence of a crack were observed about each laminating sintered compact. What poor cementation and the crack of an interface were not regarded as was considered as success, the yield of a baking object was measured, and it was shown in a table 5.

[0103]

[A table 5]

実験 番号	空気極の グリーン 成形体	セパレータ の成形体	600℃で の熱膨張率差 (%)	脱脂体の 歩留り (%)	焼成収縮 率の差 (%)	焼成体の 歩留り (%)
25	P	S	0.64	100	-1.1	100
26	Q	S	1.38	90	-0.6	90
27	R	S	3.58	0	—	—
28	P	T	0.36	100	-1.8	100
29	Q	T	1.20	90	-1.3	90

[0104] Experimental run numbers 25, 26, 28, and 29 are the things in this invention. The coefficient of thermal expansion of a 600-degree C Plastic solid is approaching 0 by increasing the addition of carbon from sample numbers P, Q, and R, so that clearly. And in experimental run numbers 25, 28, and 29, the suitable property was acquired especially. Moreover, even if it compared experimental run numbers 26 and 27, addition of carbon showed that manufacture became possible without exfoliation of a cementation interface about a degreasing object.

[0105]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, on the occasion of manufacturing the laminating sintered compact of the porous body of the ceramics, and a precise object, both exfoliation can be prevented in the case of sintering, the cementation condition of both interface can be made good, the exfoliation in an interface can be prevented, and it can unify firmly.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,08-319181,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between the coefficient of thermal expansion in comparison with the time of the room temperature when raising the temperature, and temperature about the pressing object of the porous body which has a specific presentation.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation between the coefficient of thermal expansion in comparison with the time of the room temperature when raising the temperature, and temperature about the pressing object of the porous body which has a specific presentation.

[Drawing 3] (a) is the plan showing green Plastic solid 1 of the separator manufactured in the example of this invention, and (b) is the plan showing green Plastic solid 4 of the air pole manufactured in the example of this invention.

[Drawing 4] (a) is the front view which looked at the layered product 5 of green Plastic solid 1 of a separator, and green Plastic solid 4 of an air pole from the opening side of the oxidation gas passageway 2, and (b) is the side elevation showing the condition of having hung the annular elastic body 6 on the layered product 5.

[Drawing 5] It is the front view showing the condition of having formed the elastic covering films 7A and 7B in all the surfaces of a layered product 5.

[Drawing 6] It is the front view showing the zygote 10 manufactured by this invention.

[Drawing 7] It is the front view showing the condition of having formed the solid electrolyte film 11 and the fuel electrode layer 12 further in the zygote 10 of drawing 6 .

[Drawing 8] other modes of this invention -- following -- one object for extrusion molding -- it is the mimetic diagram showing the condition of carrying out extrusion molding of the layered product 18 by supplying plastic matter 37a for porous bodies, and plastic matter 37b for porous bodies into a mouthpiece 17 at coincidence.

[Drawing 9] (a) -- the mode of further others of this invention -- following -- one object for extrusion molding -- as precise into a mouthpiece 24 as plastic matter 37a for porous bodies -- by supplying plastic matter 37b of the body and its function to coincidence, it is the mimetic diagram showing the condition of carrying out extrusion molding of the layered product, and (b) is the perspective diagram showing the appearance of a mouthpiece 24.

[Drawing 10] (a) is the front view showing the layered product 26 which can be manufactured with the equipment of drawing 9 , and (b) is the front view showing the solid oxide fuel cell element using the laminating sintered compact 29 which calcinated and obtained the layered product of (a).

[Drawing 11] the mode of further others of this invention -- following -- one object for extrusion molding -- as precise into a mouthpiece 33 as plastic matter 32A for porous bodies -- it is the mimetic diagram showing the condition of carrying out extrusion molding of the layered product 18 by supplying plastic matter 32B of the body and its function by the separate extruder style.

[Drawing 12] It is the typical cross section showing an example which materialized the equipment of drawing 11 .

[Description of Notations]

1 27 Green Plastic solid of a separator 2 15 Oxidation gas passageway 3 Jointing material for corrugated fibreboard 4 28 Green Plastic solid of an air pole 5 26 Layered product 6 Annular elastic body 7A, 7B Elastic covering film 8 30 Separator Graph when adding only a binder in 9 and a 31 A green Plastic solid, and having not added ostomy material Air pole 10 Zygote 11 Solid electrolyte film 12 Fuel electrode layer 18 Layered product 19 Green Plastic solid of a porous body 20 Green Plastic solid of a precise object 24, 33, 36 Mouthpiece 29 Laminating sintered compact B Graph when carrying out 1.0 weight section addition of the cellulose C Graph when carrying out 4.5 weight sections addition of the cellulose D Graph when carrying out 6.0 weight sections addition of the cellulose E Graph when carrying out 1.5 weight section addition of the 4.5 weight sections and the carbon for a cellulose

[Translation done.]